

國立交通大學

電子工程學系電子研究所碩士班

碩士論文

砷化銦單量子點光激螢光之研究



Studies of Single InAs Quantum Dots

Photoluminescence

研究生：蔡明福

指導教授：林聖迪 教授

中華民國九十六年十二月

砷化銦單量子點光激螢光之研究
Studies of Single InAs Quantum Dots
Photoluminescence

研究生：蔡明福

Student : Ming-Fu Tsai

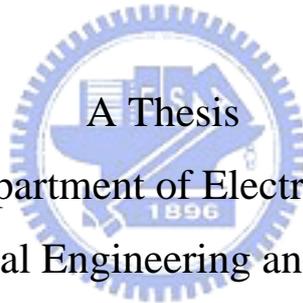
指導教授：林聖迪 博士

Advisor : Dr. Shen-Di Lin

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所

碩士論文



Submitted to Department of Electronics Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the degree of

Master of Science

in

Electronics Engineering

December 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年十二月

砷化銦單量子點光激螢光之研究

學生：蔡明福

指導教授：林聖迪 博士

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

摘要

本論文整合了特殊的長晶技巧和簡易的製程處理，以顯微光激螢光系統成功的量測出自聚型砷化銦單量子點的光激螢光譜線。藉由雷射激發功率的變化，和綜合比較多顆單量子點的螢光譜線位置後，我們可以分辨出負激子(X^-)、激子(X)、雙激子(XX)和正激子(X^+)的螢光譜線，得知在此實驗的量子點中電子和電洞波函數為不均勻分布，由於電洞波函數的空間分布較電子集中，使雙激子的束縛能為負值。將實驗結果和強侷限量子點模型比較，可得相符一致的結果。

在變溫量測方面，我們觀察到單量子點螢光譜線的紅移量和位能障塊材的能隙縮減量相同，顯示在(4.3K~70K)的溫度範圍內，激子複合物螢光譜線的紅移主要還是由能障材料(GaAs, 砷化鎵)的紅移機制來決定，和量子點的尺寸較不相關；隨著溫度的上升，我們也觀察到激子螢光譜線藉由聲子的交互作用而寬化的現象。

經由線偏振極化螢光光譜的量測，我們在激子和雙激子的螢光譜線中觀察到了由電子電洞交換能所產生的精細結構，以及帶電激子因為多餘的載子存在，使交換能為零而使精細結構消失。

最後，我們在時間解析光譜中觀察到單量子點激子複合物螢光的串聯特性，顯示這些譜線確實屬於同一顆量子點，再次驗證了我們的實驗分析。

Studies of Single InAs Quantum Dots Photoluminescence

Student : Ming-Fu Tsai

Advisor : Dr. Shen-Di Lin

Department of Electronics Engineering and Institute of Electronics
National Chiao Tung University

Abstract

We've integrate special epitaxial technique and simple post-epitaxial process to measure the photoluminescence of single self-assemble InAs quantum dots with a typical micro-photoluminescence(μ -PL) setup. With varying laser excitation power and comparing different single quantum dots spectrum, we can identify different exciton complex luminescence, and find out the different "spreading-out" of the electron and hole wavefunctions. In comparison with strong confined quantum dots model, we can get a matchable picture with our experiment results.

In temperature dependent μ -PL experiment, we found out that the exciton complex luminescence energy show characteristic red shift related to the shrinkage of the GaAs barrier band gap at the temperature between 4.3K and 70K. It reveals that the mechanisms of exciton energy red shift are dominant by the coupling of the barrier bulk phonon system, whereas QD size seem to be minor important. In addition to exciton energy red shift, we also observed linewidth broadening caused by exciton-phonon interactions.

With linear polarized μ -PL experiment, we have observed the electron-hole exchange energy induced fine structures in exciton and biexciton luminescence spectrum. For charged excitons, the luminescence fine structures vanish due to additional carrier injection.

Finally, in time-resolved μ -PL experiment, we observed the single quantum dots cascade luminescence property, which support our analysis in this work.

致謝

隨著論文的完成，我的碩士生活也將跟著畫上句號，回顧這兩年多的時光，一切的汗水和努力無非就是希望這個句號能豐富圓滿，能成為我心中咀嚼再三的回憶。當然，除了辛苦努力之外，兩年多碩士生活的回憶更充滿著對所有人的感恩，謹在此一一獻上我最誠摯的敬意與感激。

首先，最要感謝我的指導教授，林聖迪老師。感謝老師在實驗研究和生活中的支持與幫助，在我遭遇困難而毫無頭緒的時候，給予我的意見和指導，讓我能夠完成研究；感謝羅明城、凌鴻緒和蔣克瑜學長們在實驗操作和學業上的指導，以及正確積極實驗態度的建立，讓我在實驗和課業上的難題都能迎刃而解。感謝實驗室裡的夥伴，包括旭傑、浩天、昌盛、勇志、學翰、宏凱、逸凡、凱竣和靜怡，在生活中的幫助和課業上的討論，讓我有了一個多采多姿的碩士生活；特別感謝張文豪老師的指導和實驗儀器的提供，若沒有您寶貴的意見和優良的儀器設備，我也沒有辦法順利完成研究；還有林萱學姊和勝允、家賢學弟，感謝你們在實驗上的幫忙以及實驗結果的討論，以上所有的一切事物著實讓我進步不少。

最後，要感謝我親愛的家人，由於你們堅定的支持和溫暖的鼓勵，給予我成長的力量和自信，讓我走過懵懂無知的年輕歲月，讓我能更樂觀而積極的面對未來的挑戰。

目錄

摘要	I
致謝	III
目錄	IV
圖目錄	VI
表目錄	VIII
第一章 序論	1
1-1 前言	1
1-2 自聚型量子點的基本特性	2
1-3 相關論文回顧	6
1-4 本論文內容	9
第二章 量子侷限和量子點中載子的交互作用	10
2-1 量子侷限	11
2-2 載子間的庫倫交互作用	14
2-2-1 直接庫倫作用能和交換庫倫作用能	14
2-2-2 庫倫相關能	18
第三章 樣品製備與實驗儀器架設	19
3-1 樣品成長	19
3-2 金屬奈米孔徑製備	21
3-3 光譜儀器架設	23
3-3-1 光激螢光光譜實驗	23
3-3-2 顯微光激螢光光譜實驗	25
3-3-3 時間解析顯微光激螢光光譜實驗	27

第四章 實驗步驟與光譜分析	29
4-1 樣品量子點密度分析	29
4-2 單量子點光激螢光光譜	32
4-3 單量子點變溫光激螢光光譜	47
4-4 激子螢光譜線的精細結構.....	58
4-5 時間解析單量子點變溫光激螢光光譜	63
第五章 結論.....	65
附註 量子點與孔徑編號對照表.....	67
參考資料	67



圖目錄

【圖 1-1】異質磊晶的三種成長模式	4
【圖 2-1】扁平圓柱型拋物位井量子點.....	12
【圖 3-1】砷化銦(InAs)量子點樣品(lm4596)結構圖.....	20
【圖 3-2】量子點磊晶成長時，不讓樣品旋轉，藉由樣品表面砷化銦厚度的不均勻分布來得到量子點密度稀疏的局部區域.....	20
【圖 3-3】金屬奈米孔徑製作流程圖.....	22
【圖3-4】光激螢光(PL)實驗架設圖.....	24
【圖3-5】顯微光激螢光(Micro-PL)實驗架設圖.....	26
【圖3-6】時間解析顯微螢光光譜實驗架設圖.....	28
【圖 4-1】不同位置的量子點密度和銦分子源關係圖.....	31
【圖 4-2】不同量子點密度和對應的光激螢光光譜.....	31
【圖 4-3】(a)樣品 E 部分表面 AFM 形貌圖，(b)樣品 E 部分上， 10 μ m \times 10 μ m 的孔徑所量測的顯微光激螢光光譜.....	33
【圖 4-4】樣品 E 部分上沿著砷化銦厚度分布方向，針對不同位置， 10 μ m \times 10 μ m孔徑的顯微光激螢光光譜.....	34
【圖 4-5】在不同的雷射激發功率下，奈米孔徑 A(500nm)所量測到的 顯微螢光光譜.....	35
【圖 4-6】奈米孔徑 A 中的單量子點光激螢光光譜線.....	36
【圖 4-7】奈米孔徑 A 中，不同雷射激發功率下單量子點的光激螢光 光譜線.....	38
【圖 4-8】S 殼層中四種不同激子複合物復合產生螢光的過程.....	39
【圖 4-9】奈米孔徑 A 中，激子(X)及雙激子(XX)的螢光強度對雷射激	

發功率的關係圖.....	41
【圖 4-10】孔徑 A 中， X_a^* , X_b^* 譜線的螢光強度對雷射激發功率的關係圖.....	42
【圖 4-11】孔徑 A 中，單量子點激子複合物螢光光譜圖.....	44
【圖 4-12】不同量子點的激子複合物螢光譜線相對位置.....	45
【圖 4-13】不同量子點的激子複合物束縛能($E(X) - E(X^*)$)和 α 的關係圖.....	46
【圖 4-14】兩個不同的單量子點在改變溫度的情況下，光激螢光譜線的變化情形.....	47
【圖 4-15】量子點 B 的激子複合物螢光能量隨溫度升高的紅移量..	48
【圖 4-16】不同量子點(B&C)的激子螢光能量隨溫度變化的紅移量.	48
【圖 4-17】量子點 B、砷化鎵塊材[40]和砷化鎵量子點[41]隨溫度上升的紅移量.....	49
【圖 4-18】單量子點激子螢光譜線的半高寬和溫度關係圖.....	51
【圖 4-19】4.3K 時，激子螢光譜線的擬合情形.....	51
【圖 4-20】40k 時，激子螢光譜線的勞倫茲曲線擬合.....	52
【圖 4-21】兩個不同的量子點 B 及 C，其激子螢光譜線的半高寬隨溫度的變化情形.....	56
【圖 4-22】量子點 B 基態激子的時間解析光激螢光譜線.....	57
【圖 4-23】10K 下，量子點 C 和 D 的光激螢光譜線線寬比較.....	58
【圖 4-24】量子點 D 的水平(π_x)和垂直(π_y)線偏振方向的螢光光譜...59	59
【圖 4-25】不同情況下激子(X)和雙激子(XX)螢光能譜的簡併情形...62	62
【圖 4-26】不同單量子點的激子能量 E_x 對精細結構能階分裂量 $E_x(\pi^-) - E_x(\pi^+)$ 的關係圖.....	62

【圖 4-27】 激子(X)和雙激子(XX)的時間解析光激螢光譜線.....63
【圖 4-28】 單量子點中激子複合物的串聯(cascade)螢光特性.....64

表目錄

【表 4.1】 以(4.2)式擬合量子點 B 及 C 螢光譜線半高寬寬化的各參數
數值.....56
【表 4.2】 在已知實驗文獻中，以(4.2)式擬合單量子點螢光譜線寬化
的結果.....57



第一章 序論

1-1 前言

近二十年來，微型化半導體元件所產生的創新應用已全面影響了人們的生活。微型化的一個重要的方向就是降低系統結構的維度，第一步進展是從三維的塊材到二維的量子井，接著再前進到一維的量子線，最後，這一路微型化過程將隨著被稱為人造原子的零維量子點的出現而來到終點，不過終點的到來有時也代表著另一段全新旅程的開始。雖然這些量子結構已經成為一些商品化元件的基本單元，例如雷射[1-3]，光偵測器[4,5]，光二極體[6-8]或電晶體[9]。不過，近年來另一種利用量子力學作為元件運作原理的新領域正在起步發展，例如量子電腦[10,11]和量子通訊[12]，這些引人注目的新領域都提出了以單量子點為基本單元來建構的量子元件。但是，任何量子結構的成功應用都必須奠基於對物理特性的充分理解。因此，對於單量子點中激子間的交互作用，如庫倫作用力[13]和自旋軌道耦合[14]；或是激子的動態行為，如放射性躍遷和激子-聲子交互作用[15-19]；或是單量子點和脈衝雷射的同調行為[20,21]...等，都是近年來十分熱門的研究主題。

1-2 自聚型量子點的基本特性

電子在半導體中的物質波波長以費米波長(Fermi's wavelength λ_F)表示，如 (1)式所示：

$$\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2m^*E_F}} \quad h: \text{普朗克常數} \quad E_F: \text{費米能量} \quad m^*: \text{電子等效質量} \quad (1)$$

由上式可知，費米波長就是當電子的能量等於費米能量時的物質波波長。在半導體材料，如砷化鎵(GaAs)中，電子的費米波長約為40nm，因此，當一個砷化鎵塊材的三個維度的尺寸縮小到40nm時，電子便如同一個被束縛在三維位能井中的粒子，使得電子的能量呈現不連續分布，此效應稱為量子侷限 (quantum confinement)，此時砷化鎵塊材便稱為量子點。由此可知，並非所有的材料微縮到奈米尺寸皆可形成量子點，尚須視電子在該材料內的費米波長而定。因為量子點中電子能量有如原子一般量化而不連續，所以量子點又稱為「人造原子」(artificial atom)[22,23]。

製作半導體量子點的方法，主要有下列幾種：(a) 由應力誘發型 (strain-induced) 自聚合式(self-assembled) 量子點[24]。(b) 以蝕刻量子井的方法來製作量子點 [25]。(c) 先利用調制摻雜的方式在異質界面上形成二維電子氣後，再以電極調控限制電子的二維運動[26]。(d) 利用溶膠凝膠的化學方法製作自聚合式量子點[27]。以上各方法中，由於(a)法製作的量子點缺陷最少，而且可以大量製造，是現今製作量

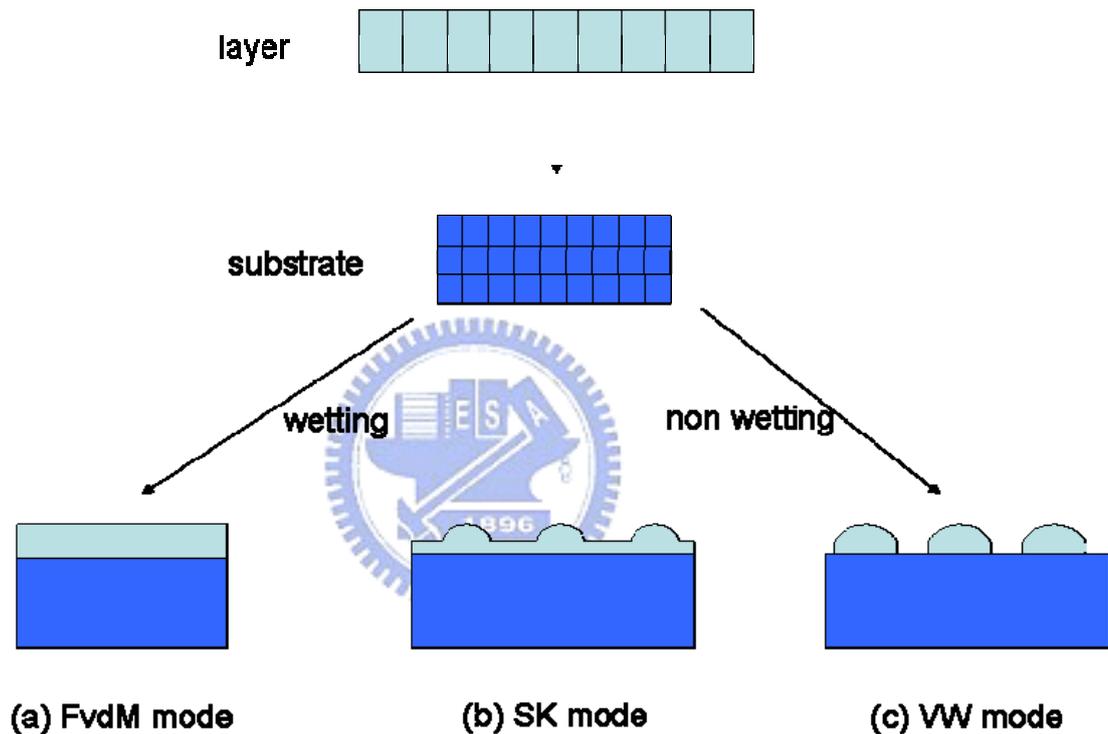
子點的主要方法。

應力誘發型自聚式成長是異質磊晶(hetero-epitaxy) 成長的其中一種模式，異質磊晶有層狀 (Frank-van der Merwe, FvdM mode)、島狀 (Volmer-Weber, VW mode)、先層後島狀 (Stranski-Krastanow, S-K mode)，等三種成長模式【圖1-1】，決定成長模式的機制簡而言之就是系統的演變傾向最低能量。磊晶系統的總自由能為磊晶層 σ_l ，基板 σ_s 和介面自由能 σ_i 的總合。

$$\sigma = \sigma_l + \sigma_s - \sigma_i$$

當基板的自由能較大時，即 $\sigma < 0$ ，系統為了達到最小能量，磊晶層就會潤濕(wetting)基板表面，一層一層地成長，這種模式就是FvdM mode。相反地，如果沉積物的表面能和介面能大於基板的表面能時， $\sigma > 0$ ，磊晶層便會以島狀的方式成長來達到系統的最小能量，此時的成長模式則是 VW mode。S-K mode則是介於上述兩種模式之間，發生在介面能較小的晶格常數不匹配的系統中，由於介面能較小， $\sigma < 0$ ，所以磊晶層剛開始會以層狀成長，但因為晶格不匹配的關係，應力會隨著沉積物的成長而累積，使介面能變大，等磊晶層到達一定的厚度時，介面能便會大於基板的自由能，使得總自由能變號， $\sigma > 0$ ，於是系統便開始以島狀模式成長，這些島狀物即為量子點，利用此法來成長的量子點便稱為應力誘發型自聚式量子點。因為兩材料介面處會藉

由產生彈性形變來改變兩材料的晶格常數以釋放應力，所以量子點不會產生差排(misfit)缺陷，相對於其他需要以後續製程來製造的量子點而言，具有更好的光電特性，不論是拿來製作元件或是基礎物理研究都相當合適，所以現今大多採用這種成長模式來製作量子點。



【圖 1-1】異質磊晶的三種成長模式。

利用應力誘發原理來成長量子點的長晶方法主要有二，分別是分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)和有機金屬化學氣相沉積(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)。一般來說分子束磊晶所成長的量子點成長速度較慢，可以精確的控制成長的厚度與摻雜濃度，並可在成長晶體時同時監測成長結構，品質較好，且均

勻度較佳；而有機金屬化學氣相沉積則是一種單向的化學反應，成長速度較快且維護方便較適合大量生產。



1-3. 相關論文回顧

單量子點光譜測量實驗技巧

由於自聚式量子點的高密度特性，因此針對單一量子點進行光譜量測及研究並不容易。近年來，觀察單量子點光譜的實驗技巧多從兩方面同時著手。一方面改變長晶參數，讓量子點的密度降低[28,29]，或甚至先將基板蝕刻出圖案(或平台)後，再進行長晶，讓單量子點長在設計的圖案上[30]；另一方面則利用高空間解析度的光譜技巧，例如使用共焦顯微鏡[31]，近場光學[32]，電子束螢光[33]，或利用後續製程來孤立出單量子點進行量測，例如蝕刻平台[34]，或鋪上金屬奈米孔徑[15]。

單量子點螢光光譜分析與討論



J. Y. Marzin[35]在 1994 年以蝕刻奈米平台配合顯微光激螢光系統量測，完成了第一個砷化銻單量子點的螢光光譜實驗，並且在多次的量測統計後比較單量子點光譜和未經製程處理的量子點光譜，發現自聚型量子點光譜譜線的高斯分布確實為不同大小的單量子點譜線所組成，證實自聚型量子點尺寸的非均勻型(inhomogeneous)分布。藉由此實驗的完成，說明我們可以利用簡單的製程技巧配合高空間解析度的光譜技術，避開因為量子點尺寸不均對光譜能量造成的非均勻性寬化(inhomogeneous broadening)，研究自聚型量子點中量子侷限以及

載子和載子間的交互作用對於量子點能階的影響；或配合吸收光譜以及時間解析光譜技術來研究單量子點中載子的弛放(relaxation)機制，了解固體中環境因素在自聚型量子點的弛放機制中所扮演的角色。

為了分析單量子點中載子間的相互作用，包括直接庫倫力，交換庫倫力以及庫倫相關能，D. V. Regelman[36]等人在砷化銻(InAs)量子點樣品中，以適當厚度的 AlAs/GaAs 量子井製作出電子電洞無法同步填入量子點的能帶結構，藉由不同的雷射激發功率來量測多種帶電激子複合物的螢光光譜，激子複合物種類由正而負依序從兩個電洞和一個激子(exciton)的正二激子 X^{+2} ，一個電洞和一個激子的正激子 X^+ ，到三個電子和一個激子的負三激子 X^{-3} 。藉由這些譜線的相對位置和理論計算的結果相比較，發現在透鏡型(lens shape)量子點中，電洞波函數的空間分布較電子波函數集中，使得激子帶正電時的螢光能量會因為電洞間的庫倫斥力大於電子電洞間的引力而藍移。相反地，帶負電的激子螢光能量就會因為電子間的斥力小於電子電洞間的引力而紅移。而 S. Rodt[33]等人更藉由比較不同大小的砷化銻單量子點螢光光譜線，得知量子點中載子波函數的空間分布將隨量子點的形狀、大小不同而改變；在金字塔狀(pyramids)的量子點中，尺寸越小的量子點，電子和電洞的波函數分布越均勻，尺寸越大則電洞波函數受到應力影響而呈現不均勻分布；但在金字塔柱狀(truncated pyramids)的量子點

中，電子和電洞的波函數分布卻是在尺寸越大的量子點中越均勻，反倒是越小的量子點中，載子波函數分布較不均勻，電洞波函數的分布較電子波函數集中，這和 D. V. Regelman[36] 等人所量測的半透鏡型(lens shape)量子點結果類似。但是不管在哪一種形狀的量子點中，尺寸越大的量子點，其載子間相關能(correlation energy)也會跟著變大，這和量子點能容納的總載子數有關。

由於自聚型量子點多為固態材料，因此研究激子和聲子間交互作用的物理機制也是十分有趣的課題，M. Bayer[16]等人利用砷化銦鎵($\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$)單量子點光激螢光光譜的變溫量測，比較單量子點和量子井螢光譜線寬度隨溫度的變化，發現從低溫(2k)到室溫(300k)，量子點譜線由 $1.8\mu\text{eV}$ 變寬到 $3\sim 5\text{meV}$ ，低溫時雖然量子點譜線寬度較量子井窄，但是隨著溫度升高，量子點譜線寬度逐漸接近量子井，到室溫後兩者幾乎相同，顯示即使在能階分立的量子點中，聲子仍會和激子產生交互作用，使螢光譜線變寬。至於在低溫下，聲子到底藉由什麼方法影響激子復合，至今還未完全定論，已知的理論包括激子和聲學聲子(acoustic phonon)的散射造成譜線因溫度升高而隨著線性寬化 [17]，此項和蝕刻的奈米平台大小有關，平台越大線性寬化越不顯著；而電洞-聲子的非彈性散射 [18]和激子-縱向光學聲子(LO, longitudinal optical phonon)的彈性散射所引起的純退相作用(pure dephasing)[19]

也會引起譜線寬化。

1-4 論文內容

本論文以砷化銦單量子點光激螢光光譜的量測為主，針對不同激子能量的單量子點進行量測，藉由改變雷射激發功率以及比較不同量子點的光譜結果，判斷不同激子複合物的螢光譜線，討論量子侷限對不同載子波函數的影響，並利用變溫量測來觀察激子螢光譜線的紅移和寬化現象，最後再針對不同的激子複合物進行時間解析光譜量測，觀察單量子點中不同激子複合物的復合螢光在時間上的相對關係。

所以在第一章序論中，以介紹單量子點研究的動機及其重要性為主，並簡介自聚型量子點的製作原理、基本特性，以及回顧近年來和單量子點螢光光譜有關的實驗結果。第二章則以簡單的理論模型來分析單量子點中，量子侷限和載子間的庫倫交互作用對激子複合物總能量的影響。在第三章中，將介紹樣品的成長、製程處理和光譜實驗的儀器架設。第四章則以解釋實驗步驟，並分析光譜的量測結果為主。最後，在第五章中，我們將針對此實驗的量測結果作一總結。

第二章 量子侷限和量子點中載子間的交互作用

雖然應力誘發型自聚式量子點具有良好的光電特性，是研究零維物理的極佳對象，但是這種方式所成長的量子點卻有許多的結構特性無法任意控制，或甚至無法正確觀察量測，而導致量子點的模型理論建構具有相當大的難度。這些難以決定的結構特性包括應力分布，量子點形狀，量子點大小和量子點的化學組成分布情形。

要了解造成這些困難的原因，我們可以從量子點的成長機制說起。由於量子點是藉由應力累積來成長，所以量子點和基材介面之間會產生由應力所引起的彈性形變，導致晶格形變，進而影響電子電洞的能帶結構。以砷化銦量子點為例，砷化銦塊材的能隙約為 0.4eV ，但由實驗結果可知砷化銦量子點的激態能量可高達 $1.1\text{-}1.3\text{ eV}$ ，可見應力對於量子點能階有極大的影響，所以要計算量子點的真實能階就必須知道應力的真實分布情形，而應力分布又和量子點的大小和形狀密切相關。我們雖然可以利用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope) 或穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy) 來觀察奈米結構的形貌，但是要形成量子點還必須在磊晶層上再覆蓋一層寬能隙的覆蓋層，而覆蓋層又勢必會影響底下磊晶層原有的應力平衡，進而改變量子點的大小和形狀，或甚至和磊晶層的原子發生交互擴散 (interdiffusion)，改變量子點的化學組成分布。因此，無法藉由原子力

顯微鏡所量測的表面形貌來精確推知成長覆蓋層後量子點的形貌。另一方面，由於穿透式電子顯微鏡的試片製作過程也會改變量子點原有的形貌。因此，在難以精確量測這些結構特性的前提下，要建構真實的量子點理論模型是十分困難的。

2-1 量子侷限效應

因為量子點能量的理論計算具有前述的種種困難，所以我們僅以簡單而實用的理想量子點模型來說明量子侷限效應[37]。假設量子點為扁平的圓柱狀三維結構，將量子點簡化為三度空間中，電子束縛在位能井中的本徵值問題，而且因為由磊晶成長的量子點多為扁平狀，即電子在磊晶方向(z 軸)的侷限區域遠小於垂直磊晶方向(xy 平面)的侷限區域，這將造成電子在 z 軸上的量化能階間距遠大於 xy 平面上的量化能階間距。因此，若考慮磊晶量子點的扁平特性，我們可以將 z 方向上的能量視為定值，只處理 xy 平面上的量子侷限，簡化為求解二維侷限系統的本徵值問題。

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\rho) \quad (2.1)$$

位能 $V(\rho)$: 考慮量子點成長過程中，磊晶層和覆蓋層或緩衝層間可能發生交互擴散(interdiffusion)以及偏析作用(segregation)造成分子組成

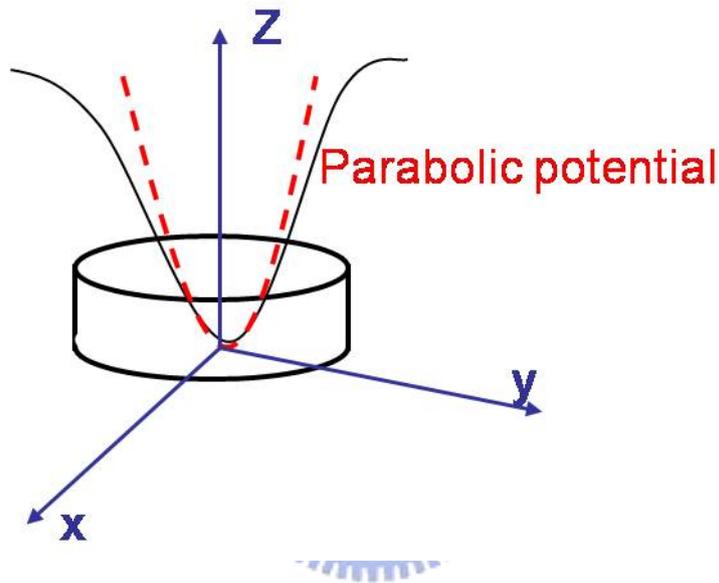
漸變的量子點邊界，因此將位能以拋物位井來表示，如【圖 2-1】。

$$V(\rho) = \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 \rho^2 \quad (2.2)$$

電子波函數 $\Phi(\rho, \phi)$: 由於位能為軸向對稱，可將波函數設為

$$\Phi(\rho, \phi) = e^{iL\phi} R(\rho) \quad (2.3)$$

$L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 為角動量量子數



【圖 2-1】扁平圓柱型拋物位井量子點

將(1)(2)(3)式帶入 Schrodinger 方程式:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi$$

可簡化為徑向波函數的微分方程式：

$$\left[\left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{L^2}{\rho^2} \right) + \frac{2m^*E}{\hbar^2} - \frac{m^* \omega_0^2 \rho^2}{\hbar^2} \right] R(\rho) = 0 \quad (2.4)$$

(2.4)式具有解析解

$$R(\rho) = \frac{1}{\ell} F_{N,|L|} \left(\frac{\rho^2}{2\ell^2} \right) \quad (2.5)$$

其中

$$F_{N,L}(x) = \sqrt{\frac{N!}{(L+N)!}} \cdot e^{-\frac{x}{2}} \cdot x^{\frac{L}{2}} \cdot L_N^L(x) \quad , \quad \ell \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}}$$

$L_N^L(x)$: associated Laguerre polynomial,

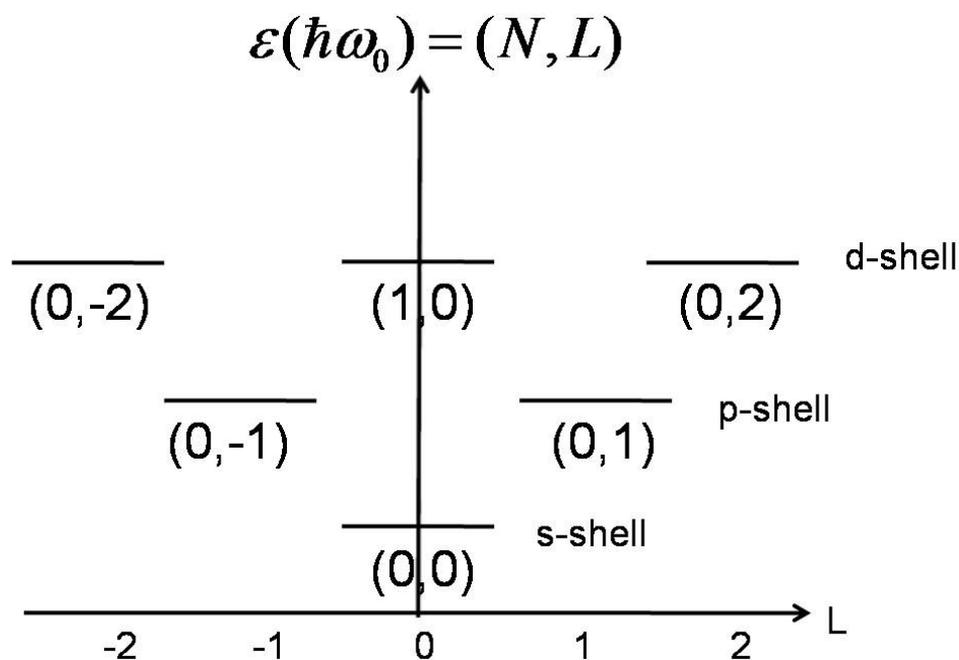
將(5)式代入(3)式，可得波函數為

$$\Phi(\rho, \phi) = e^{iL\phi} \frac{1}{\ell} F_{N,|L|} \left(\frac{\rho^2}{2\ell^2} \right)$$

而能量本徵值

$$\epsilon_{NL} = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 (2N + |L| + 1), \quad N = 0, 1, 2, \dots, \quad L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

則拋物位井量子點的分立能階能譜圖如下：



2-2 載子間的庫倫交互作用

2-2-1 直接庫倫作用能和交換庫倫作用能

上節提出的電子能階模型是僅考慮單電子侷限在量子點內的量化能階，稱為單粒子能階(single particle level)。但是在現實狀況中，當半導體吸收能量而產生過量的自由電子電洞時，這些過量載子會受到量子點的影響而群體侷限在量子點中，藉由包立不相容原理以及庫倫作用來影響彼此的能量。因此，考慮 N 個電子填入量子點的情形時，我們必須將 Hamiltonian 寫為

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i^2} + V(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N V_c(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{H}_{sp}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N V_c(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)\end{aligned}\quad (2.6)$$

$\hat{H}_{sp}(\vec{r}_i)$: 單電子的 Hamiltonian

$V_c(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_b\epsilon_0|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: 位於 \vec{r}_i 及 \vec{r}_j 兩電子間的庫倫作用能

(ϵ_b 為半導體材料的介電係數)

原則上，我們可以利用(2.6)式代入 Schrodinger 方程式

$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ 即可解出 N 個電子的

本徵波函數 $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ 和本徵能量 E，但是因為各電子的維度

受到庫倫位能項的影響而無法分開處理，這將使得 Schrodinger 方程

式的求解過程變得繁瑣而費時。一般而言，為避免複雜的計算過程，我們會利用 Hartree-Fock 近似法來求解這類多體問題。利用平均場近似(mean field approximation)的概念，把所有電子間的交互作用視為一平均場，再加以考慮電子波函數的反對稱(antisymmetric)性質，我們可以利用 Slater determinant 來表示一 N 個電子系統的波函數

$\psi^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$:

$$\psi^{\text{HF}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_1(\vec{r}_N) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(\vec{r}_1) & \Phi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

$\Phi_i(\vec{r}_j)$: 單電子系統波函數， i, j 分別代表單電子能階量子數和電子編號。



此時系統總能為 E^{HF} :

$$\begin{aligned} E^{\text{HF}} &= \langle \psi^{\text{HF}} | \hat{H} | \psi^{\text{HF}} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \hat{H}_{\text{sp}}(\vec{r}) | \Phi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \langle \Phi_i \Phi_j | V_c | \Phi_j \Phi_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N \langle \Phi_i \Phi_j | V_c | \Phi_i \Phi_j \rangle \end{aligned}$$

E^{HF} 的第一項 $\langle \Phi_i | \hat{H}_{\text{sp}}(\vec{r}) | \Phi_i \rangle$ 即為 2-1 節所計算的單粒子能階 $\epsilon_{N_i L_i}$ ，其

餘兩項來自於電子間的庫倫作用，分別為直接庫倫作用能(direct

Coulomb interaction) $J_{ee}^{ij,d}$:

$$\begin{aligned}
J_{ee}^{ij,d} &\equiv \frac{1}{2} \langle \Phi_i \Phi_j | V_c | \Phi_j \Phi_i \rangle \\
&= \frac{1}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_j^*(\vec{r}') V_c(|\vec{r} - \vec{r}'|) \Phi_j(\vec{r}') \Phi_i(\vec{r})
\end{aligned}$$

以及庫倫交換作用能(exchange Coulomb interaction) $J_{ee}^{ij,x}$:

$$\begin{aligned}
J_{ee}^{ij,x} &\equiv -\frac{1}{2} \langle \Phi_i \Phi_j | V_c | \Phi_i \Phi_j \rangle \\
&= -\frac{1}{2} \iint d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_j^*(\vec{r}') V_c(|\vec{r} - \vec{r}'|) \Phi_i(\vec{r}') \Phi_j(\vec{r})
\end{aligned}$$

$J_{ee}^{ij,d}$ 源自於同電性載子間的庫倫互斥作用，提高總能量；而 $J_{ee}^{ij,x}$

則是為了符合包立不相容原理，所以電子的波函數具有反對稱性質以
降低兩電子在空間中同一點出現的機率，因此而降低總能量。經由上

述推導，我們可以得到在 Hartree-Fock 近似下，N 個多電子的系統總

能量 E^{HF} 為：

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N J_{ee}^{ij,d} + \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N J_{ee}^{ij,x} \quad (2.7)$$

另一方面，在計算過程中為了避免 Slater determinant 展開後過

於繁瑣的波函數對乘項，我們可以使用二次量子化來加以簡化：

波函數：

$$\begin{aligned}
\psi^{HF} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_1(\vec{r}_N) \\ \Phi_2(\vec{r}_1) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(\vec{r}_1) & \Phi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \Phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \rightarrow |\psi\rangle \\
&= \hat{C}_N^+ \hat{C}_{N-1}^+ \cdots \hat{C}_1^+ |\text{vac}\rangle
\end{aligned}$$

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i^2} + V(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\neq i)=1}^N V_c(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

$$\rightarrow \hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{C}_i^+ \hat{C}_i + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl} \hat{C}_i^+ \hat{C}_j^+ \hat{C}_k \hat{C}_l \quad (2.8)$$

\hat{C}_i^+, \hat{C}_i 分別代表電子在 i 電子能階的產生(creation)及湮滅(annihilation)算符。

以上為僅考慮電子填入量子點的情形，若同時考慮電子電洞存在量子點內，則電子電洞將藉由庫倫作用力而彼此束縛形成激子(exciton)，此時(2.8)式可改寫為



$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i^e \hat{C}_i^+ \hat{C}_i + \sum_i \varepsilon_i^h \hat{h}_i^+ \hat{h}_i$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{ee} \hat{C}_i^+ \hat{C}_j^+ \hat{C}_k \hat{C}_l + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{hh} \hat{h}_i^+ \hat{h}_j^+ \hat{h}_k \hat{h}_l - \sum_{ijkl} V_{ijkl}^{eh} \hat{C}_i^+ \hat{h}_j^+ \hat{h}_k \hat{C}_l \quad (2.9)$$

$\varepsilon_i^e (\varepsilon_i^h)$: 電子(電洞)的單粒子能階。

$\hat{C}_i^+ (\hat{h}_i^+), \hat{C}_i (\hat{h}_i)$: 電子(電洞)在 i 電子(電洞)能階的產生及湮滅算符。

2-2-2 庫倫相關能

由於 Hartree-Fock 近似法利用了均場近似的概念，將載子和載子間的交互作用簡化為一平均場，也就是載子各自獨立而互不相關，所以我們可以將波函數視為各獨立載子波函數的乘積，但在真實情況下載子和載子間卻會透過庫倫作用而相互影響，因此，由 Hartree-Fock 近似法所算出的能量將和真實情況有所差異，而這能量差異便稱為相關能(correlation energy)，又因為各載子間經由庫倫作用而相互影響，所以也稱為庫倫相關能(Coulomb correlation energy)。我們可以利用各種不同的方法來修正 Hartree-Fock 近似來趨近真實情況，其中較為普遍的方法為組態混合(configuration interaction)[38]。由於載子彼此間受到庫倫作用力的影響，所以我們可以將所有和該能態總角動量相同的組態列出，利用組態混合的方法來計算修正後的能量。

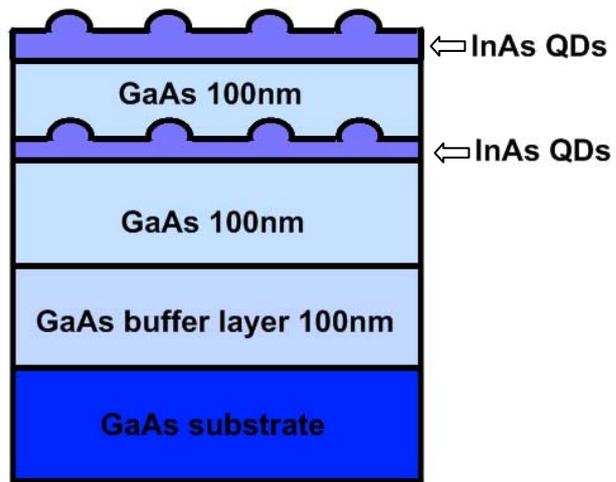
綜合(2.9)式和庫倫相關能的討論，我們可以了解量子點中激子複合物的能量為單粒子能階，載子間的直接、交換庫倫作用能和庫倫相關能的總合。

第三章 樣品製備及實驗儀器架設

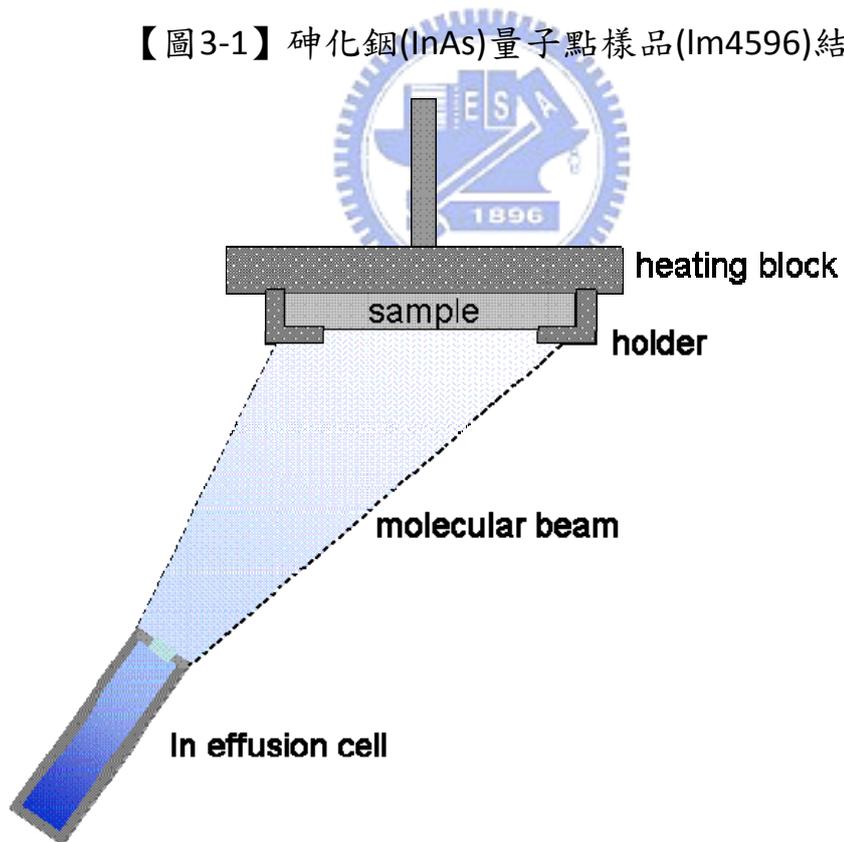
近來，已有不少關於單量子點光譜的研究結果發表，實驗技巧如第一章中論文回顧所述。本實驗則採用金屬奈米孔徑來增加空間解析度，並配合顯微光激螢光的方式來量測單量子點光譜，過程詳述如下

3-1 樣品成長

本實驗所觀察的砷化銦 (InAs)量子點是採用分子束磊晶法成長，樣品(Im4596)結構如【圖3-1】所示。在成長的過程中，首先在砷化鎵 (GaAs) 基板(100)方向上先成長約 1000Å 的緩衝層，目的在於使磊晶的表面層平坦且減少基板表面的缺陷。在緩衝層上再成長 1000Å 的 GaAs後，便接著利用Stranski-Krastanow成長法來成長一層InAs(2.2 ML)量子點。為了得到密度極稀的量子點以便觀察單量子點的光激螢光譜線，在成長InAs量子點時，我們刻意不讓樣品旋轉而使樣品保持靜止【圖3-2】，使得銦的成長速率隨著距離銦分子束源(In effusion cell)的遠近不同而呈現由快到慢的分布，由於銦的成長速率不均的關係，樣品上InAs量子點的密度分布也會因而不同，希望藉此得到量子點密度稀疏的局部區域。成長一層的量子點之後，覆蓋 1000Å 的GaAs覆蓋層。最後再以相同的磊晶條件成長一層InAs(2.2 ML)量子點，作為觀察量子點的表面形態使用。



【圖3-1】砷化銦(InAs)量子點樣品(Im4596)結構圖



【圖3-2】量子點磊晶成長時，不讓樣品旋轉，藉由樣品表面砷化銦

厚度的不均勻分布來得到量子點密度稀疏的局部區域。

3-2 金屬奈米孔徑的製備

為了達到更高的空間解析度，我們在樣品上製作不同大小的金屬奈米孔徑，直徑大小為 400nm ~ 1 μ m。主要製作步驟有金屬蒸鍍，上光阻，曝光，濕蝕刻，各個步驟詳述如下：

1. 金屬蒸鍍：

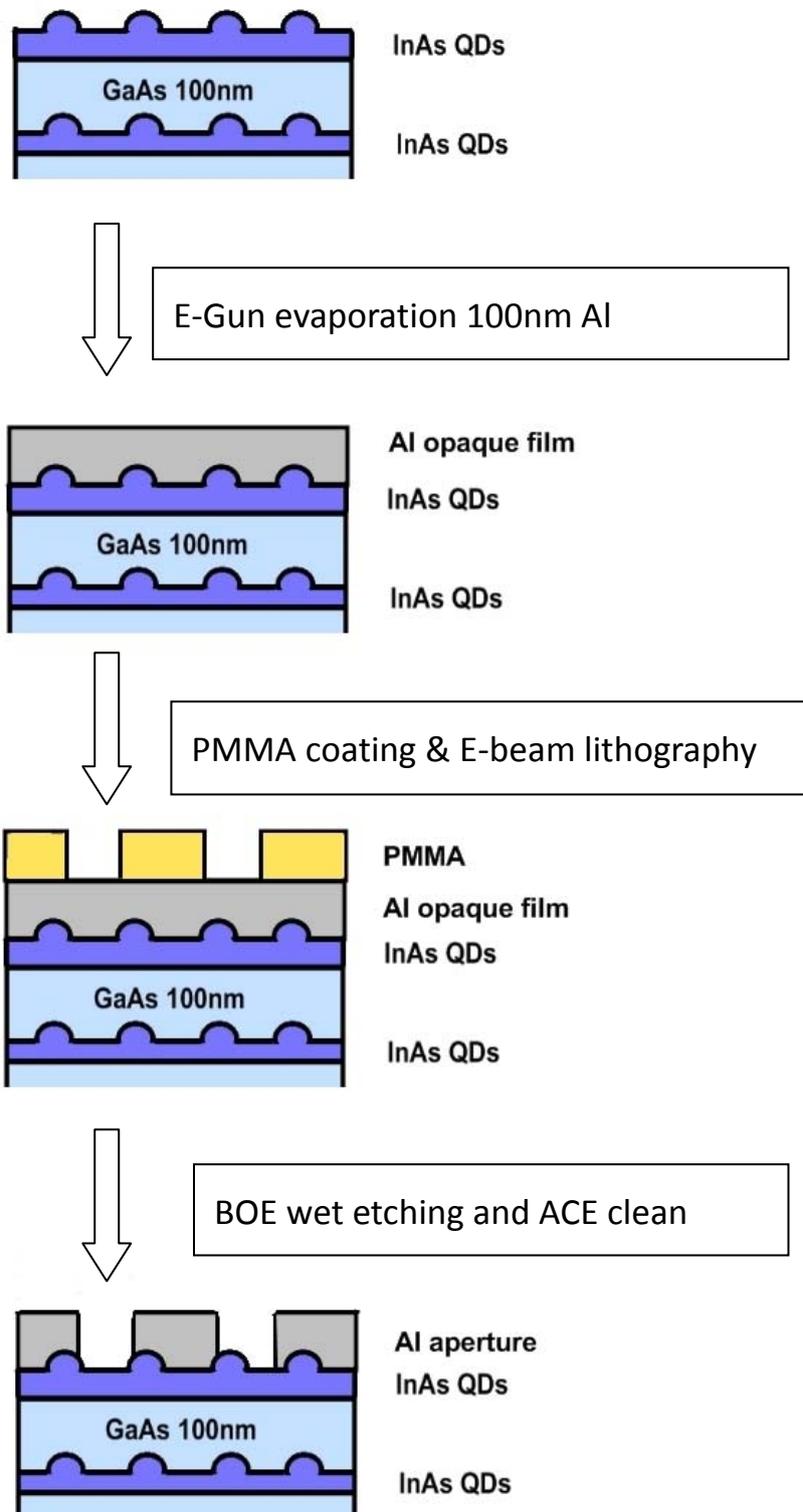
以電子槍(E-Gun)蒸鍍的方法在樣品表面鍍上一層厚度為 100nm 的鋁來做為不透光層。

2. 上光阻，曝光，顯影：

在試片上旋轉塗佈 (spin coating) 一層 PMMA 當電子束微影用的光阻，接著利用電子束微影將設計好的奈米孔徑圖案轉移到 PMMA 上，再經過顯影劑 (MIBK) 顯影。

3. 濕蝕刻 (wet etching)：

先以100°C烤一分半鐘加強 PMMA 的強度後，再以BOE (buffer oxide etcher)當蝕刻液，以濕蝕刻的方式在鋁膜上蝕刻出設計好的奈米孔徑，最後再以丙酮 (ACE) 去除 PMMA 後便完成金屬奈米孔徑，製作流程如【圖3-3】所示。



【圖 3-3】金屬奈米孔徑製作

由於本實驗所製作的樣品為量子點密度不均的試片，所以在製作金屬奈米孔徑之前，必須先大致確認試片上量子點的密度分布之後，再針對低密度的區域來製作奈米孔徑。因此，我們利用原子力顯微鏡及光激螢光光譜來找出樣品上量子點密度較低的位置。

3-3 光激螢光及顯微光激螢光光譜實驗架設：

3-3-1 光激螢光光譜實驗(photoluminescence, PL)架設

由於樣品上量子點密度不均，須先觀察光激螢光光譜來找出量子點密度較低的地方。實驗裝置如【圖3-4】所示，藉由氫離子雷射(488nm)當激發源，利用鏡面及透鏡將雷射聚焦在樣品上，將樣品中的電子由價電帶激發至傳導帶後，價電帶中的過量電子會與價電帶中的電洞結合發出螢光，我們利用另一側的透鏡將樣品上發出的螢光聚焦進入光譜儀的狹縫中，經過光譜儀分光後，由光譜儀出口端的光偵測器來記錄螢光強度並將訊號送入電腦後繪出螢光光譜圖，藉由光激螢光光譜來分析樣品的能帶結構。

所需實驗裝置如下：

1. 雷射光源：氫離子雷射，波長488nm，作為激發光源使用。
2. 中性光衰減片(neutral optical density filter)：用以選擇需要的激發光源強度。
3. 截波器(chopper)及鎖相放大器(lock-in amplifier)：截波器可一

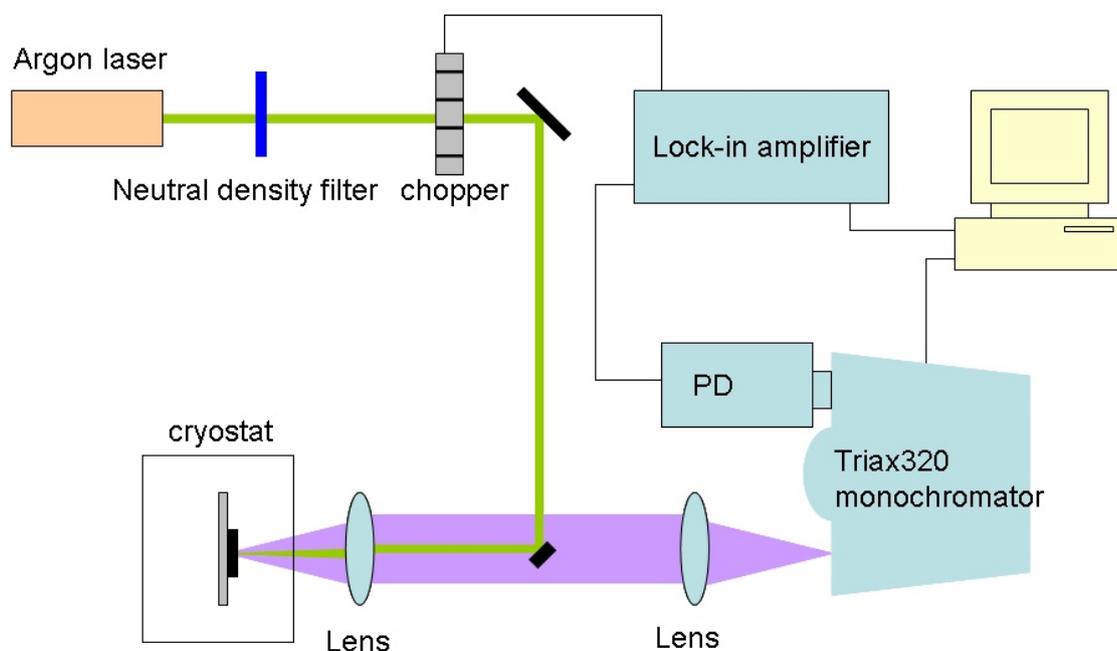
方面輸出一周期信號給鎖相放大器當參考訊號，另一方面則使雷射光源也變成周期性光源來激發樣品，使樣品發出的螢光變成周期性訊號輸入鎖相放大器中，鎖相放大器則將此週期訊號放大，並將非此週期訊號的雜訊過濾。

4. 光譜儀 (Triax-320):用以選取特定波長的光，焦距為32公分，光柵密度為1200g/mm。

5. 致冷座(cryostat):可將溫度降至10k，增加半導體樣品中載子輻射復合(radiative recombination)的機率，提高樣品光激螢光信號的強度。



PL system



【圖3-4】光激螢光(PL)實驗架設圖

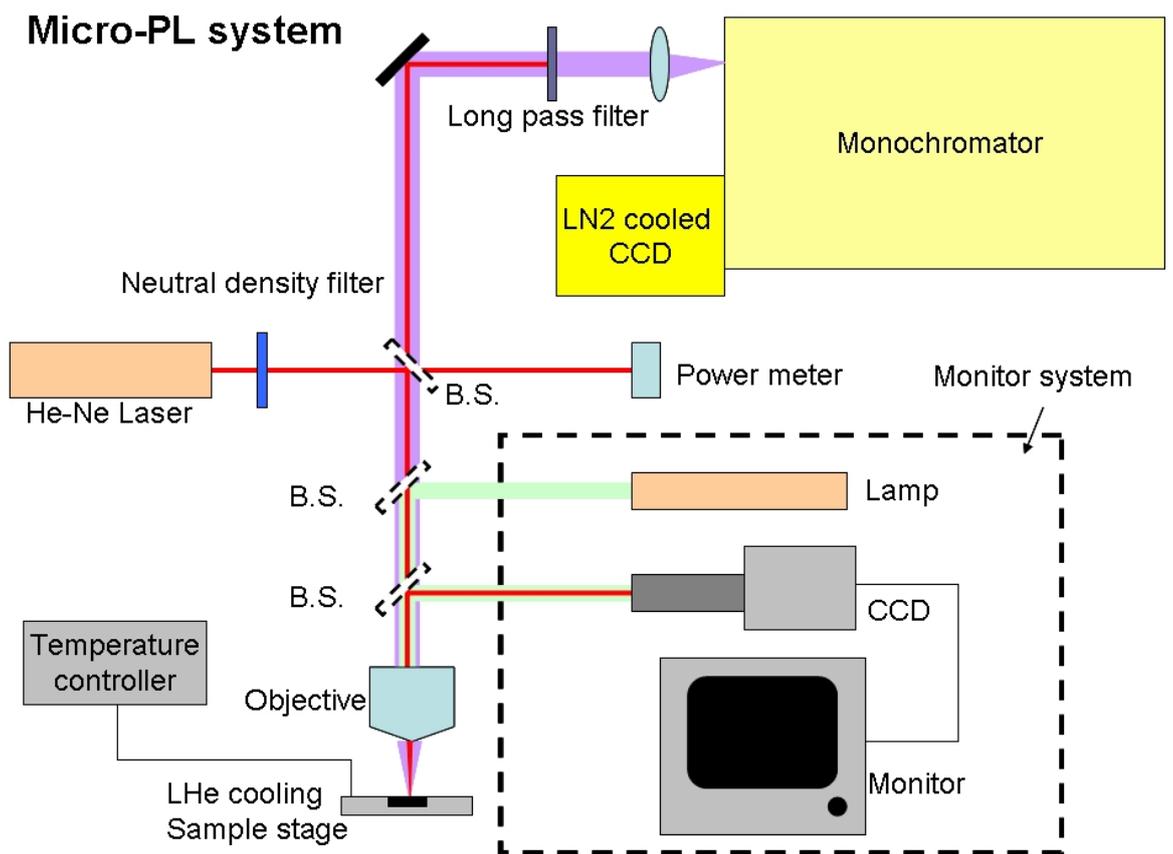
3-3-2顯微光激螢光(Micro-PL)光譜實驗架設

在找出試片上量子點密度較低的區域並鋪上金屬奈米孔徑後，便需要針對每一個奈米孔徑量測顯微光激螢光光譜，來觀察是否存在只有單量子點的奈米孔徑。顯微光激螢光光譜實驗架設如【圖3-5】所示，圖中虛線部分為監控系統，監控系統中兩片分光鏡(beam splitter, B.S.)為可移動式，當分光鏡放下時，雷射及白光燈源打至樣品表面反射於 CCD 成像，讓我們可以在電腦螢幕上觀察到金屬奈米孔徑的影像和雷射的聚焦情形，再利用手動基座調整左右位置、焦距；要量測光譜時只要將分光鏡拉起後便成為光譜量測系統，雷射光經過100倍物鏡(N.A.=0.5)聚焦到光點直徑大小約為 $2\mu\text{m}$ 左右，將雷射聚焦至金屬奈米孔徑中間，而量子點發出的螢光經由光譜儀分光後由Si-CCD接收，最後由電腦讀出得到螢光光譜。

所需實驗裝置如下：

1. 雷射光源：氦氖雷射(He-Ne laser)，波長 632.8nm ，作為激發光源使用。
2. 中性光衰減片(neutral optical density filter)：用以選擇需要的激發光源強度。
3. 白光光源：用以成像至CCD，觀察樣品表面孔徑位置。
4. 物鏡(objective) :100倍物鏡，數值孔徑為0.5，用以聚焦雷射。

5. 光譜儀(SpectraPro 2750)：用以選取特定波長的光，焦距為75公分，光柵密度為1200g/mm。
6. Si-CCD (SPEC-10:100)：成像陣列為 1340 × 100 個像素，像素大小為 20 × 20 μm ，用以量測光譜強度。
7. 液態氦致冷座(LHe cooling stage)：將樣品溫度降至 4.2K。
8. 溫度控制器：用以加熱致冷座，控制樣品溫度。



【圖3-5】顯微光激螢光(Micro-PL)實驗架設圖

3-3-3 時間解析顯微螢光光譜實驗架設

將顯微光激螢光實驗中的激發光源改為脈衝雷射(pulse laser diode)。透過顯微螢光系統來激發樣品，利用光譜儀選定某特定螢光波長後，以APD (avalanche photo diode) 將每一個脈衝螢光的光訊號轉變成電壓訊號，再將此電壓訊號送至 picosecond timing discriminator (EG&G 9307) 過濾背景雜訊，並定義電壓脈衝訊號的到達時間。

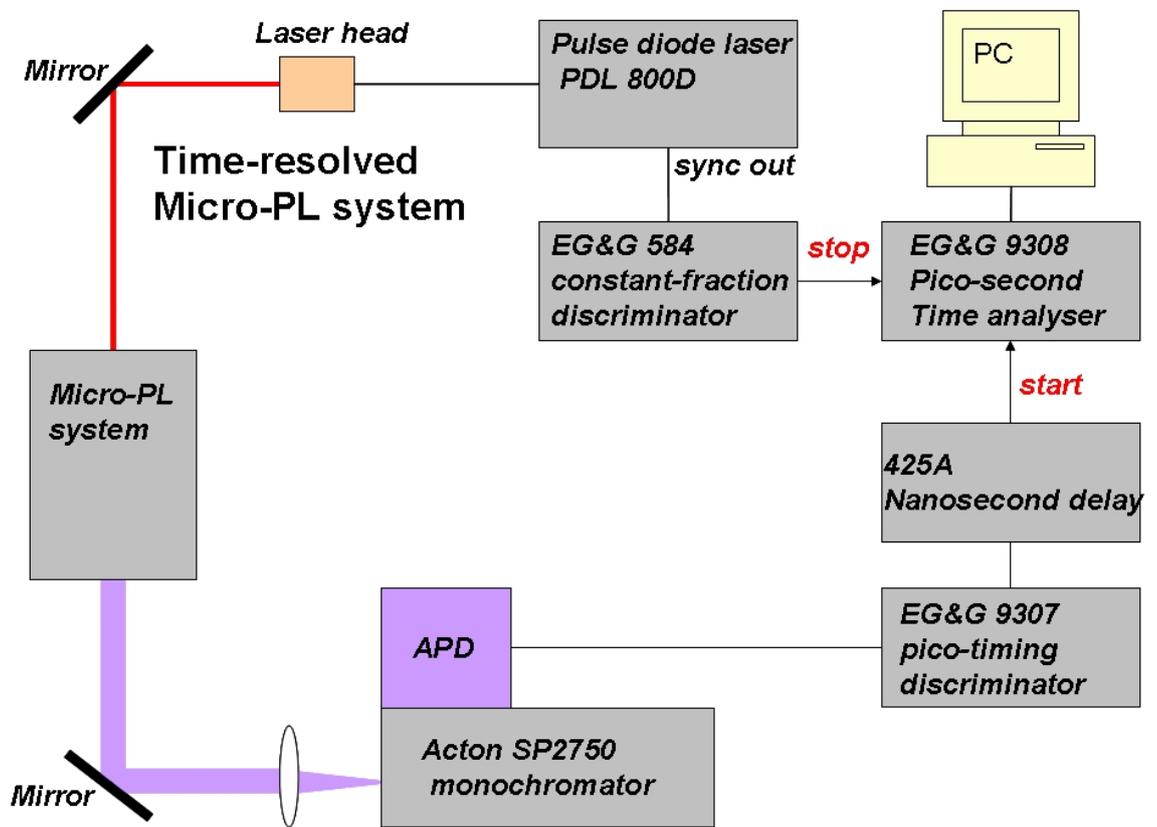
另一方面利用脈衝雷射的sync輸出一個與脈衝雷射同步的電壓訊號經過 constant fraction discriminator (EG&G 584)送到picosecond time analyzer (EG&G 9308) 當作結束訊號。將每一次脈衝所記錄從開始到結束的時間差(即雷射脈衝和螢光光子脈衝的時間差)送入電腦統計分析後便可得到顯微光激螢光光譜，實驗架設如【圖3-6】所示。

所需實驗裝置如下：

1. 雷射光源 :脈衝雷射(pulse laser diode)，波長為655nm，脈衝半寬為70ps，脈衝周期為20MHz。
2. APD(avalanche photodiode) :接收樣品螢光的光訊號並轉換為電壓訊號。
3. constant fraction discriminator (EG&G 584) 和 picosecond timing discriminator (EG&G 9307) :過濾背景雜訊並精確定義脈衝訊號

的到達時間。

4. picosecond timing discriminator (EG&G 9307) :當計時器使用，紀錄從開始到結束所經過的時間。



【圖3-6】時間解析顯微螢光光譜實驗架設圖

第四章 實驗步驟與光譜分析

4-1 量子點密度分析

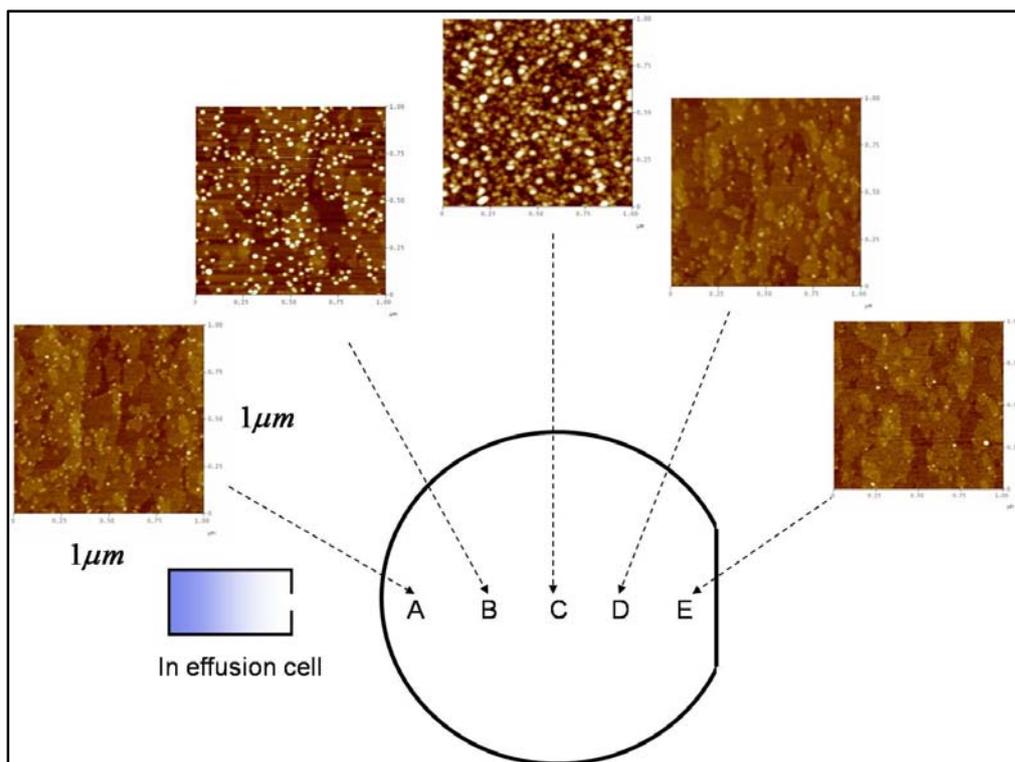
要對自聚式量子點進行單量子點光譜分析的首要困難就是如何從高密度的量子點樣品中，選出單一或少量的量子點來進行量測。已有的實驗技巧如第一章論文回顧所述，主要以降低量子點密度，同時提高光譜的空間解析度為主。本實驗利用銦分子在基板上的不均匀分布來製作量子點密度極低的局部區域，達到降低量子點密度的目標後，再利用顯微物鏡和金屬奈米孔徑來提高空間解析度。因此，實驗的第一個目標就是找出量子點密度極低的局部區域。由原子力電子顯微鏡的觀察，可看出量子點的密度確實隨位置不一而有極大的差異，如【圖 4-1】所示。實驗結果顯示，樣品上的量子點密度並不如預期般隨著和銦分子源的距離變遠而跟著降低，雖然量子點密度最低的地方確實出現在離銦分子源最遠的地方，但是量子點密度最高的地方卻接近樣品中央，這是由於樣品上溫度分布不均勻的關係。

分子束磊晶的成長機制可簡述如下:當原子到達樣品表面時會先吸附(absorption)在樣品表面上，然後在表面遷移(surface migration)，最後可能和其他原子結合形成晶格，或是去吸附(desorption)離開樣品表面，以上步驟皆與樣品表面溫度有密切相關。由於我們的實驗樣品是藉由夾具固定在基座上，因此樣品溫度會由周圍向中央降低。原子

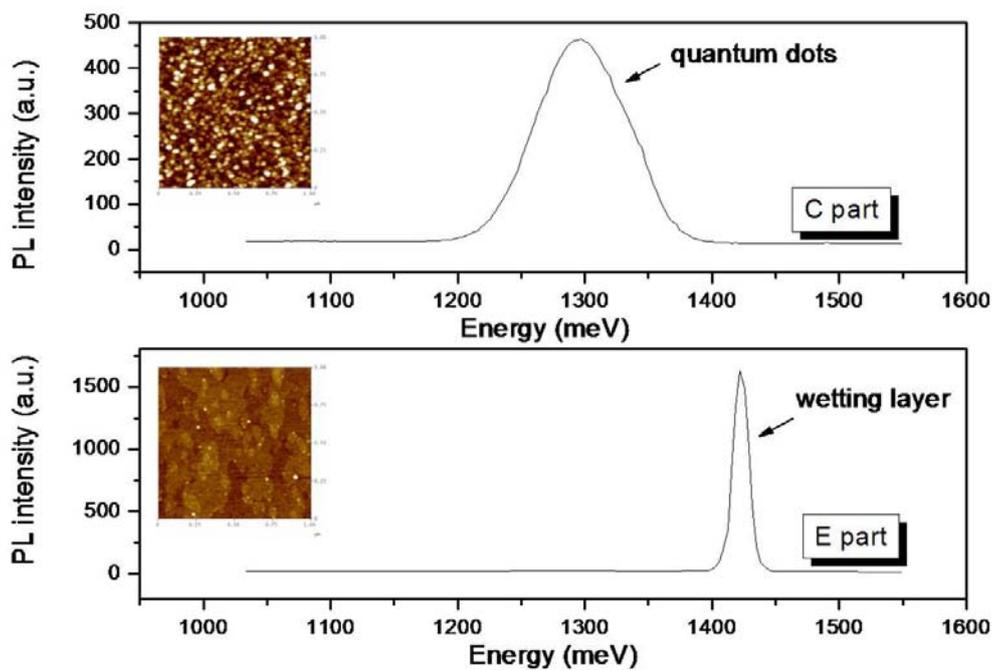
在溫度較高的地方會具有較長的遷移距離以及較快的去吸附作用，導致量子點密度在溫度高的地方會比溫度低的地方來的稀疏，因此，雖然【圖 4-1】中 A 處離銻分子源最近，但是卻因為溫度比較高，所以量子點密度比中心位置低。

但是原子力顯微鏡所觀察的僅是樣品表面上的量子點形貌，為了確認覆蓋層底下量子點的密度分布是否和表面大致相同，我們針對樣品上不同的位置量測其光激螢光譜線，如【圖 4-2】，以相同功率(雷射功率密度為 10 W/cm^2)的雷射激發樣品的不同位置，由譜線的位置和強弱可大略知道覆蓋層底下量子點的密度情形，樣品中央 C 處的螢光譜線為一半高寬 85 meV 的量子點光激螢光譜線，而邊緣 E 處卻僅有潤濕層(wetting layer)的螢光譜線，表示覆蓋層底下的量子點密度分布和表面的密度分布大致相同。

經由原子力顯微鏡和光激螢光光譜的實驗結果可說明本樣品的量子點密度分布地非常不均勻，可由 $10^8/\text{cm}^2$ 變化到 $10^{11}/\text{cm}^2$ ，而密度最低($10^8/\text{cm}^2$)的區域，【圖 4-1】中 E 處就是非常適合進行單量子點光譜研究的區域。



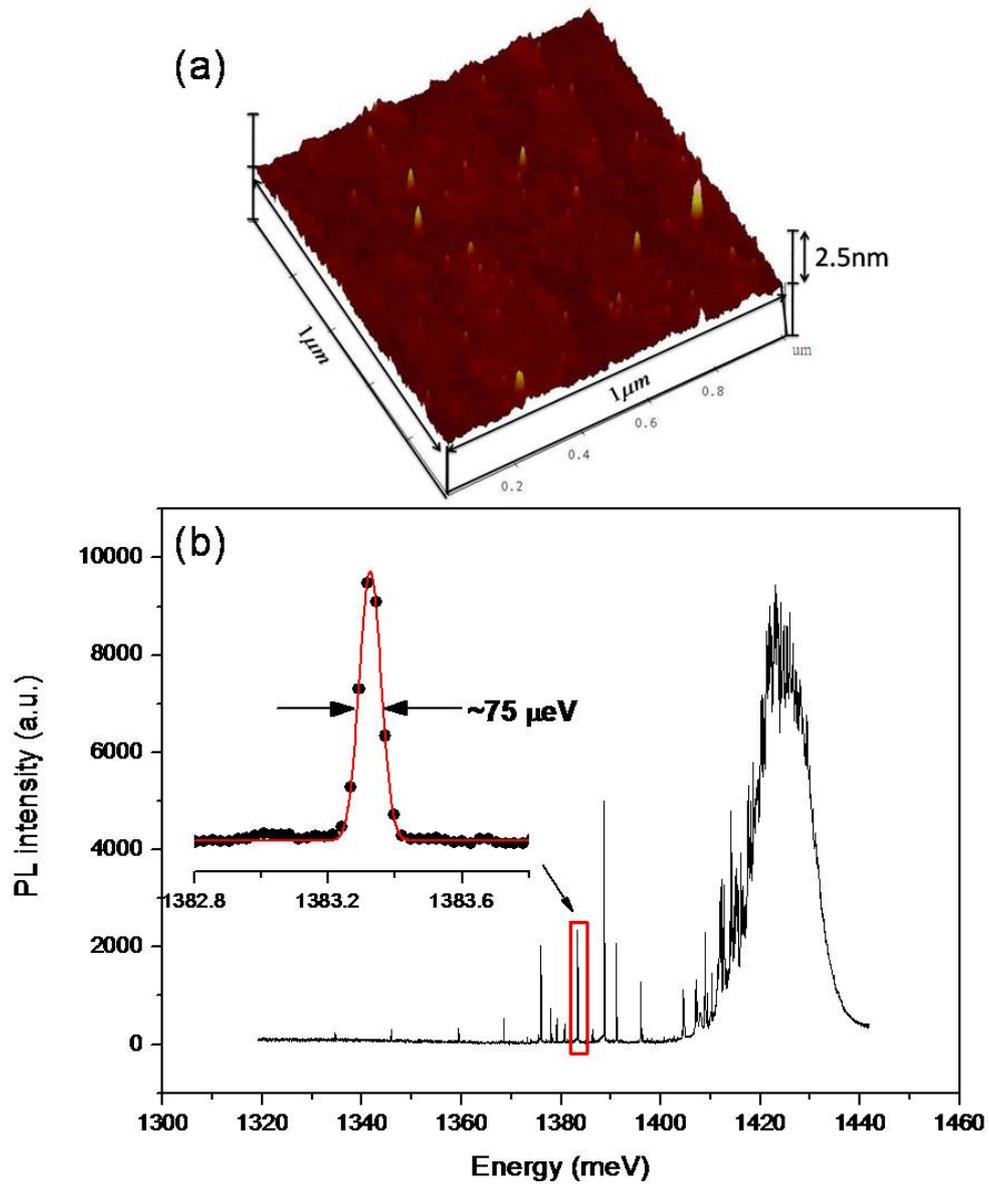
【圖 4-1】不同位置的量子點密度和銻分子源關係圖



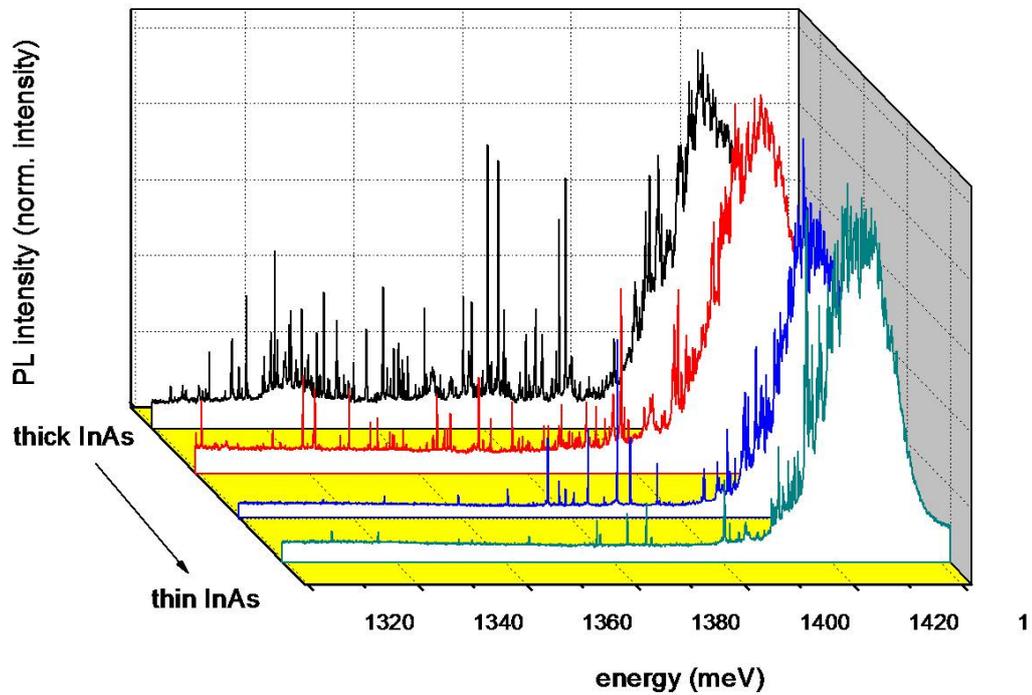
【圖 4-2】不同量子點密度和對應的光激螢光光譜

4-2 單量子點光譜

為了隔離出單量子點來進行光譜量測，我們挑出樣品上量子點密度最稀疏的邊緣 E 處，鋪上金屬奈米孔徑以提高空間解析度來進行顯微光激螢光光譜量測。【圖 4-3(a),(b)】分別為樣品 E 部分上，由原子力顯微鏡所觀測的表面形貌圖形，以及在溫度 8k，雷射激發功率為 $10\mu\text{W}$ (功率密度約為 $300\text{W}/\text{cm}^2$)，針對 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 的金屬孔徑所量測的顯微光激螢光光譜。由(a)圖可看出表面的量子點密度極稀，約為 $10^9/\text{cm}^2$ ，而量子點尺寸則為高 $1.5\sim 2.5\text{nm}$ ，寬為 $20\sim 30\text{nm}$ ，由於到達此區域的銦分子較少，因而形成扁平的小型量子點。由(b)圖譜線可看出除了能量在 1425meV ，半高寬 15meV 的潤濕層信號外，還有一些比潤濕層能量低，介於 1300meV 到 1400meV 之間的極細譜線，這些極細譜線的半高寬多已達到系統解析極限 $75\sim 85\mu\text{eV}$ ，而且譜線能量和數量都隨著量測位置改變而不同，如【圖 4-4】所示。由於譜線數量的變化和量子點密度的變化同向，即接近銦分子源量子點密度較高的地方，譜線數量較多；而遠離銦分子源量子點密度較低的地方，譜線數量較少，可藉此推論這些極細譜線即為量子點的螢光譜線。

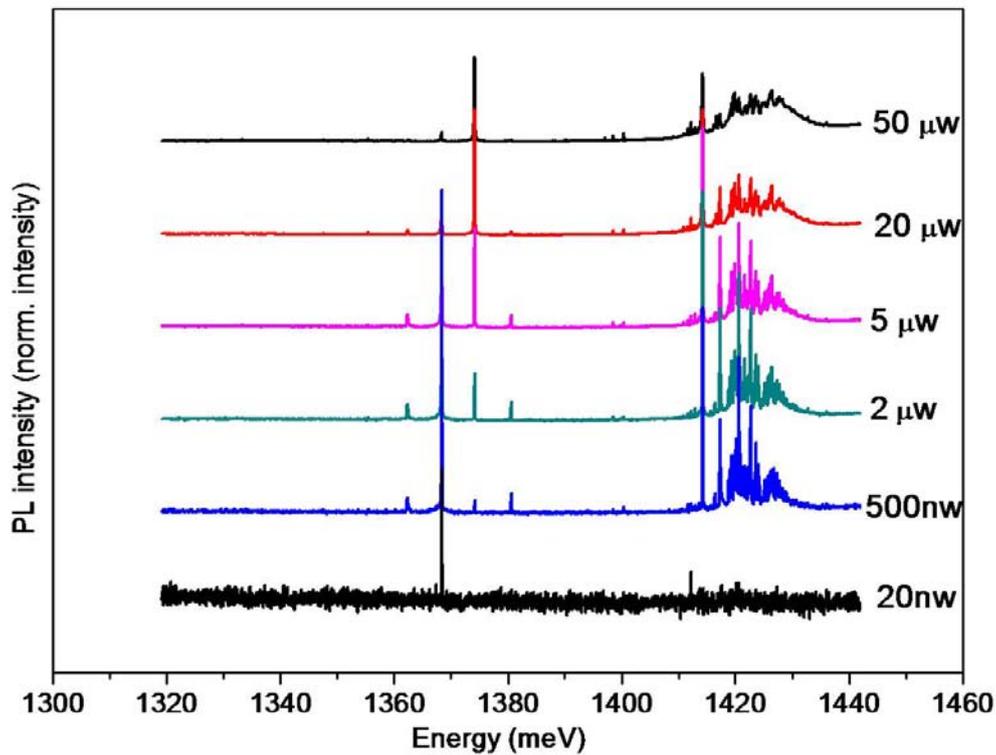


【圖 4-3】(a)樣品 E 部分表面 AFM 形貌圖，(b)樣品 E 部分上，
10μm × 10μm的孔徑所量測的顯微光激螢光光譜



【圖 4-4】樣品 E 部分上沿著砷化銦厚度分布方向，針對不同位置， $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 孔徑的顯微光激螢光光譜。

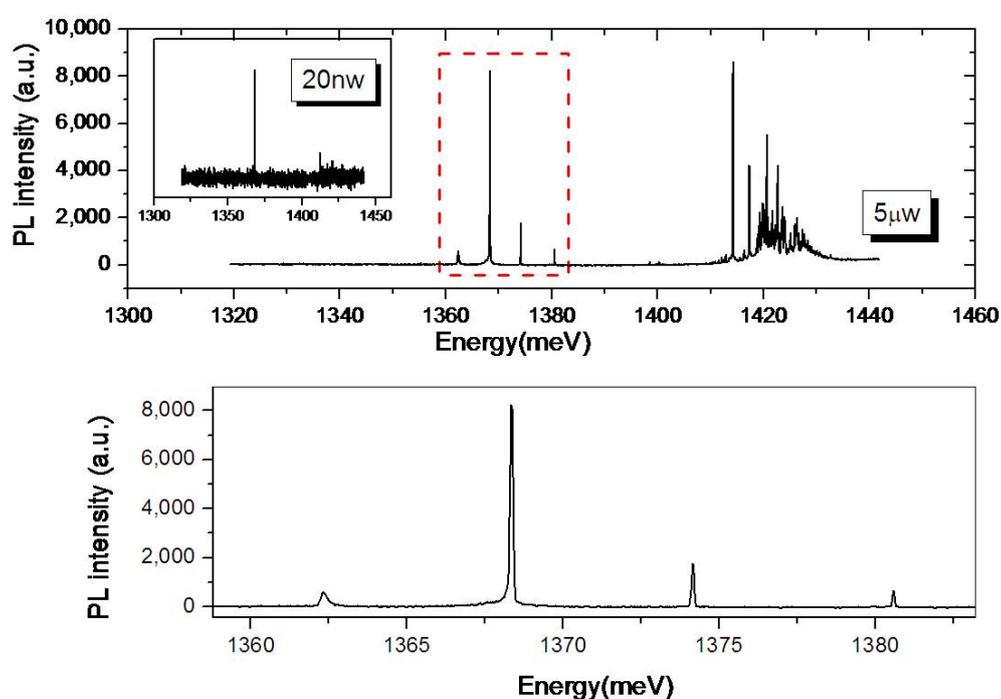
在 E 區域上更小的奈米孔徑中，我們就可以觀察到單量子點的螢光光譜，以直徑為 500nm 的奈米孔徑 A(附註)為例，【圖 4-5】即為奈米孔徑 A 中所量測到的顯微螢光光譜。



【圖 4-5】在不同的雷射激發功率下，奈米孔徑 A(500nm)所量測到的顯微螢光光譜

上圖光譜可分為高能量和低能量兩部分來加以分析，高能量側是介於 1410meV 和 1430meV 之間群聚的極細譜線，低能量側是介於 1360meV 和 1380meV 之間分立的極細譜線。若將雷射的激發功率降低到 20nw ($0.6\text{W}/\text{cm}^2$)，此時僅觀察到能量在 1368meV 的單一譜線，推測為單量子點中的電子電洞對(激子)復合後所發出的螢光譜線。隨著激發功率的升高，高能量側的群聚譜線以及低能量側的其他分立譜線才依序出現。雷射激發功率的增加代表單位時間內產生了更多的電

子電洞對，除了量子點會捕捉這些電子電洞對之外，還有其他更小的零維結構捕捉了這些電子電洞對造成高能量側的群聚譜線，這些零維結構可能是由砷化銻潤溼層和砷化鎵位壘層界面間的側向寬度變動不均所構成[39]，由於大小不一而且排列緊密，因而造成高能量側群聚譜線出現，而當激發功率提高至 $20\mu\text{W}$ ，多餘的電子電洞對開始填入潤溼層後，我們便可以觀察到潤溼層的螢光信號(1428meV)。

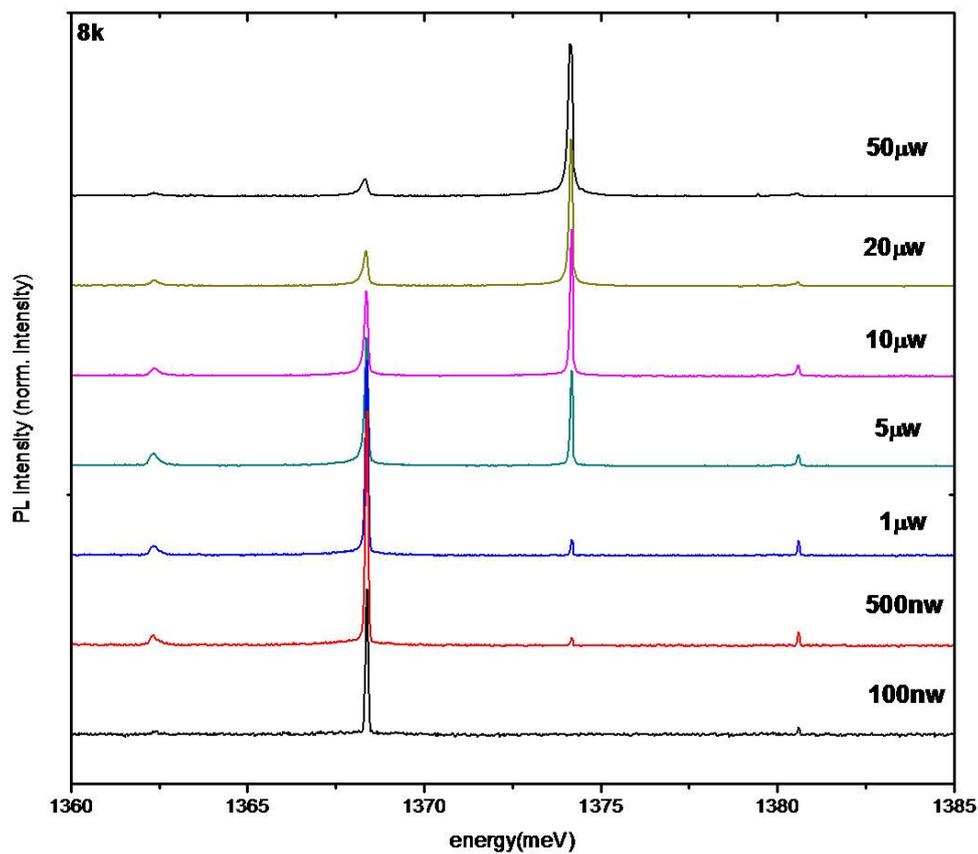


【圖 4-6】奈米孔徑 A 中的單量子點光激螢光譜線

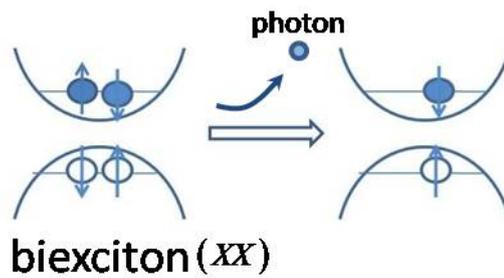
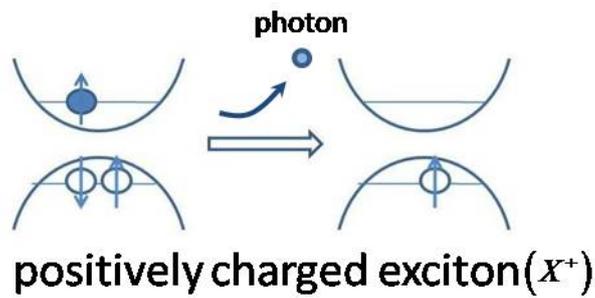
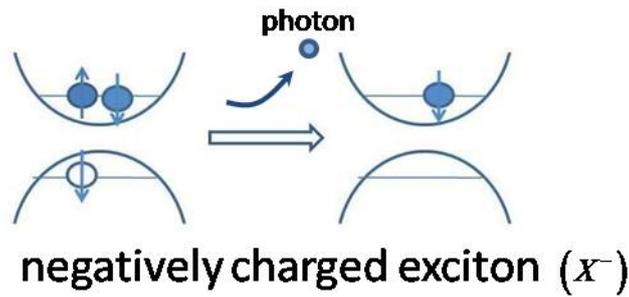
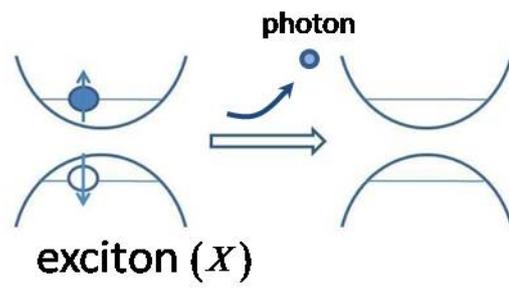
至於低能量側的單量子點光激螢光譜線部分，綜合本實驗所量測到的單量子點譜線結果，可歸納出主要的四條極細譜線，以奈米孔徑 A【圖 4-6】為例，這四條極細譜線的能量由低而高分別為 1362.3meV 、

1368.3meV、1374.2meV 以及 1380.6meV。由於譜線出現的時機隨雷射激發功率改變而不同，如【圖 4-7】所示，我們可以推測這些譜線應該是由於單量子點內的激子在不同數量的電子電洞填入量子點時所復合產生的螢光譜線。以第二章所介紹的拋物位勢量子點為例，當電子和電洞填入量子點而占據 S 殼層時，電子及電洞會因為庫倫作用而形成激子(exciton)。若激子在沒有其它的電子或電洞填入該量子點之前就復合產生螢光，我們就只會觀察到單一譜線，如同【圖 4-7】中 100nW (雷射激發功率約為 $3\text{W}/\text{cm}^2$) 時，能量在 1368.3meV 的單一分立譜線。隨著雷射激發功率的增加，電子或電洞便有機會在激子復合之前填入量子點，此時激子便會受到填入電子或電洞的庫倫作用力影響而發出不同能量的螢光，如同 500nW 時出現的其他三條譜線，這些譜線的相對能量便反映了量子點內載子間庫倫作用力的強弱，同時也反映了量子點內載子波函數的分布情形。由於包立不相容原理，不同自旋的電子(電洞)才能填入 S 殼層，所以 S 殼層中最多只能填入兩個電子和兩個電洞，可藉此歸納出四種不同的激子複合物(exciton complex)，如【圖 4-8】所示。以高功率雷射激發樣品時，電子電洞快速填入量子點內，S 殼層將填滿電子及電洞，於是激子多會在另一個電子電洞對同時存在的情形下復合，如【圖 4-8】中雙激子(biexciton)螢光，因此高功率激發時的螢光譜線就會以這種狀況的螢光譜線為主，

如同【圖 4-7】中雷射激發功率為 $50\mu\text{w}$ 時能量在 1374.2meV 的螢光譜線。



【圖 4-7】奈米孔徑 A 中，不同雷射激發功率下單量子點的光激螢光譜線



【圖 4-8】S 殼層中四種不同的激子複合物復合產生螢光的過程

經由上述推論得知，當激子在不同複合物情況下復合產生螢光的相對強度和雷射的激發功率之間有著相對關係，我們可以用簡單的統計方法來估計。考慮雷射激發功率較低的情形中，假設填入量子點內的電子電洞對均以輻射復合來釋放能量，因此不同激子複合物的螢光強度將正比於量子點內出現該激子複合物的機率。若電子電洞為成對填入量子點，假設在 Δt 時間間隔內一電子電洞對填入量子點的機率 \mathcal{P} 正比於 Δt ，即 $\mathcal{P} = \alpha\Delta t$ ，則經過一段時間 t 之後，量子點內有 \mathcal{X} 個電子電洞對的機率 $b(\mathcal{X})$ 可利用二項式分布(binomial distribution)計算，

$$b(\mathcal{X}; n, \mathcal{P}) = C_x^n \mathcal{P}^x (1 - \mathcal{P})^{n-x} \quad n = \frac{t}{\Delta t}$$

若測量時間 t 遠大於 Δt 而使 $n \rightarrow \infty$ ，則二項式分布將趨近於泊松分布(Poisson distribution)

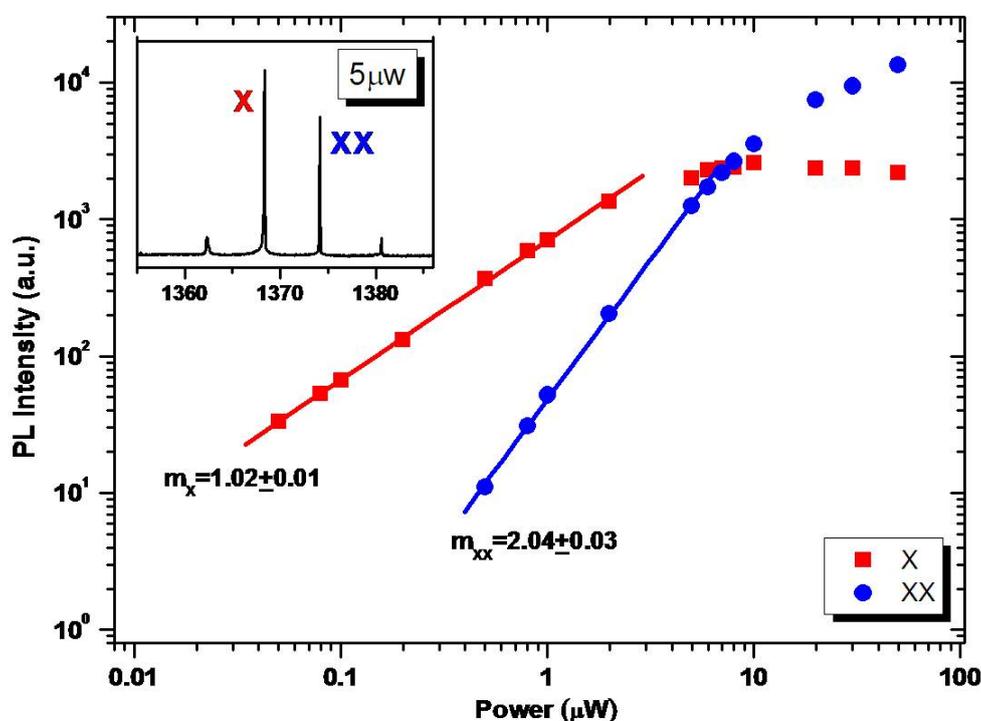
$$b(\mathcal{X}; n, \mathcal{P}) \rightarrow \frac{\lambda^{\mathcal{X}} e^{-\lambda}}{\mathcal{X}!} \quad \lambda = \alpha t \text{ 即量子點內電子電洞對的平均值}$$

由於雷射激發功率低，產生的過量載子密度較低，因此不須考慮載子間的歐傑效應(Auger effect)，所以量子點內電子電洞對的平均值 λ 應正比於雷射的激發功率 P ，即可設 $\lambda = cP$ 。由以上推論可知，激子以及雙激子的螢光強度 I_1 和 I_2 將分別正比於量子點內具有一個和兩個電子電洞對的機率

$$I_1 \propto cPe^{-cP}$$

$$I_2 \propto \frac{(cP)^2 e^{-cP}}{2}$$

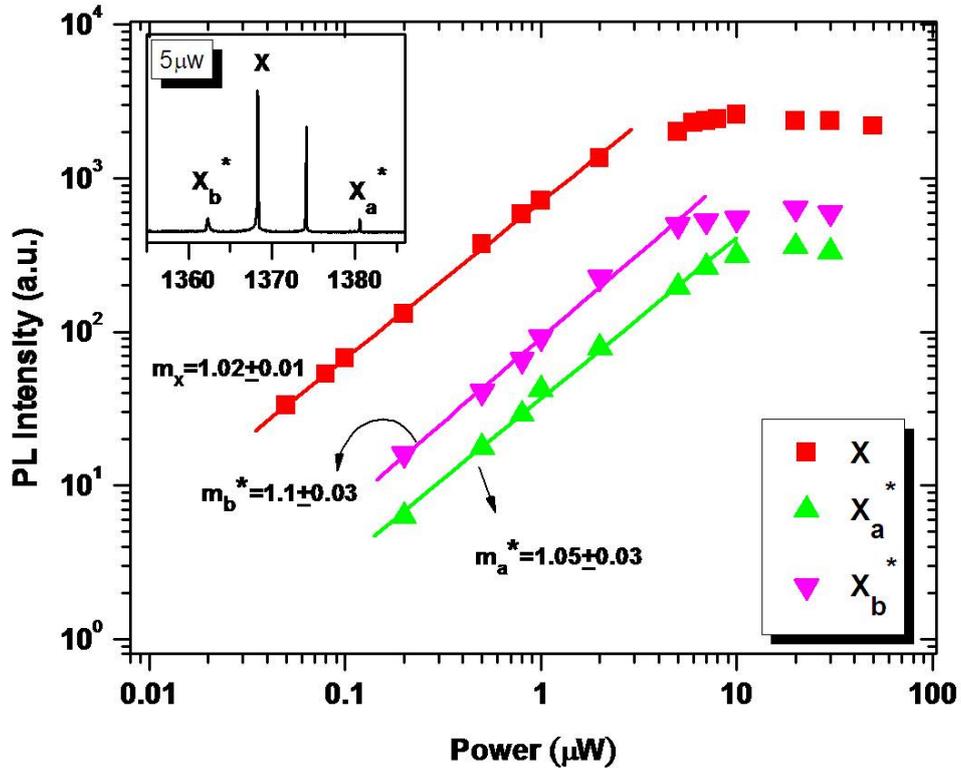
由上組方程式可看出，將螢光強度和激發功率同取對數後作圖，激子和雙激子圖形將分別由斜率為 1 和 2 的直線構成，我們可以藉此結果來判斷激子(X)及雙激子(XX)的螢光譜線。如【圖 4-9】所示，在低功率雷射激發時($<5\mu\text{W}$)，激子和雙激子的斜率分別為 1.02 和 2.04，符合前述推論。



【圖 4-9】奈米孔徑 A 中，激子(X)及雙激子(XX)的螢光強度對雷射激發功率的關係圖

若針對激子和雙激子之外的另外兩條譜線(X_a^* , X_b^*)進行上述分析，如【圖 4-10】，所得線性區斜率分別為 1.05 和 1.1，我們可由此推測

這兩條譜線應是擁有一個電子電洞對的帶電激子複合物的螢光譜線，即 X^- 或 X^+ 。



【圖 4-10】孔徑 A 中， X_a^* , X_b^* 譜線的螢光強度對雷射激發功率的關係圖

針對這四種載子複合物的螢光能量進行分析，如第二章所述，若同時考慮量子侷限和載子間的庫倫作用而忽略庫倫相關能，也就是當量子點中的載子在強侷限(strong confinement)的情況下，我們可把激子在這四種不同情況下復合產生的螢光能量列式如下方程式組(4-1):

$$X = \varepsilon_e^s + \varepsilon_h^s - J_{eh}^{ss,d}$$

$$X^- = \varepsilon_e^S + \varepsilon_h^S - 2J_{eh}^{ss,d} + J_{ee}^{ss,d} = X + J_{ee}^{ss,d} - J_{eh}^{ss,d}$$

$$X^+ = \varepsilon_e^S + \varepsilon_h^S - 2J_{eh}^{ss,d} + J_{hh}^{ss,d} = X + J_{hh}^{ss,d} - J_{eh}^{ss,d}$$

$$XX = \varepsilon_e^S + \varepsilon_h^S - 4J_{eh}^{ss,d} + J_{hh}^{ss,d} + J_{ee}^{ss,d} = X + J_{hh}^{ss,d} + J_{ee}^{ss,d} - 2J_{eh}^{ss,d}$$

$\varepsilon_{e(h)}^S$: 電子(電洞)在 S 能階上所具有的動能

$J_{ij}^{ss,d}$: 載子 ij(電子 e 或電洞 h)在 S 能階上的直接庫倫作用能

$$J_{ij}^{ss,d}$$

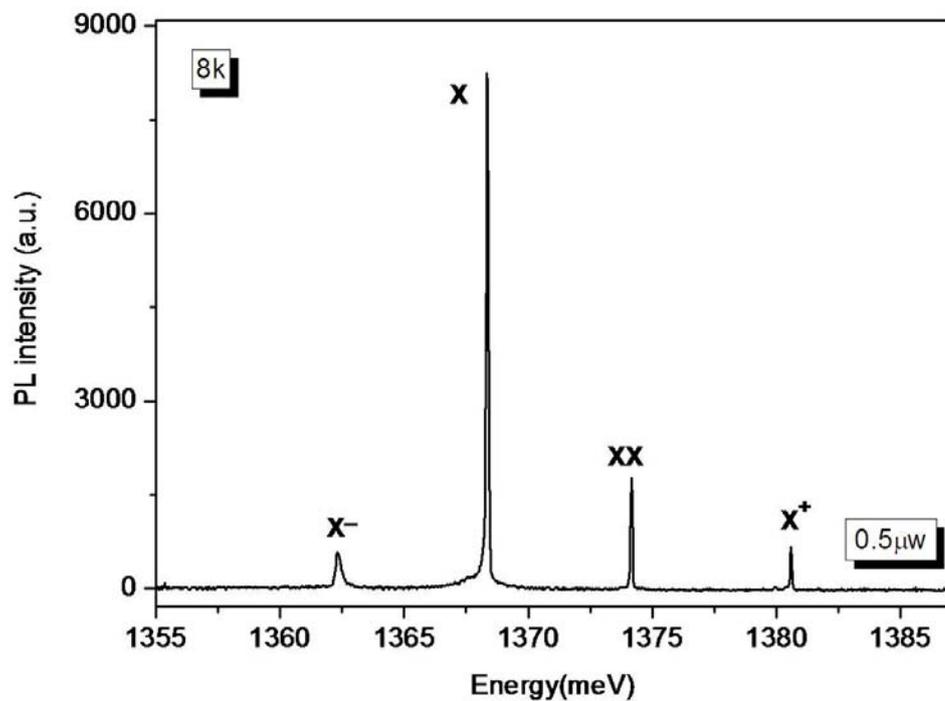
$$= \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi_i^{s*}(\vec{r})\psi_j^{s*}(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j^s(\vec{r}')\psi_i^s(\vec{r}) \quad (4.1)$$

在強侷限條件下，由於載子在量子點內受限於量子侷限效應而被限制在局部空間中，並不像一般原子可藉由改變彼此的距離來降低庫倫作用力，進而相互束縛形成分子。因此，量子侷限對不同載子(電子，電洞)的影響程度便決定載子波函數的空間分布以及載子間庫倫作用能的大小，如(4.1)式所示。經由量測結果得知，樣品量子點中雙激子螢光的能量大於激子螢光的能量，即 $J_{hh}^{ss,d} + J_{ee}^{ss,d} - 2J_{eh}^{ss,d} > 0$ ，代表電子和電洞在量子點內受到的侷限程度並不相同，造成兩種載子波函數具有不同的空間分布。由 A. J. Williamson 等人 [36] 的計算結果可知，因為電洞的等效質量比電子大，所以量子點內電洞波函數的空間分布比電子波函數來的集中，即電子波函數的空間侷限效果較差，可得 $J_{hh}^{ss,d} > J_{ee}^{ss,d}$ 。隨著量子點尺寸的縮小，兩者波函數的空間分布

差異更大，這將使得 $J_{hh}^{ss,d} > J_{eh}^{ss,d} > J_{ee}^{ss,d}$ ，此時這四種激子複合物的螢光能量由低而高排列為 X^- ， X ， XX ， X^+ 。若以孔徑A的單量子點為例【圖4-11】，可將激子複合物的螢光譜線區分如下：

X^- : 1363.3 meV X : 1368.3 meV

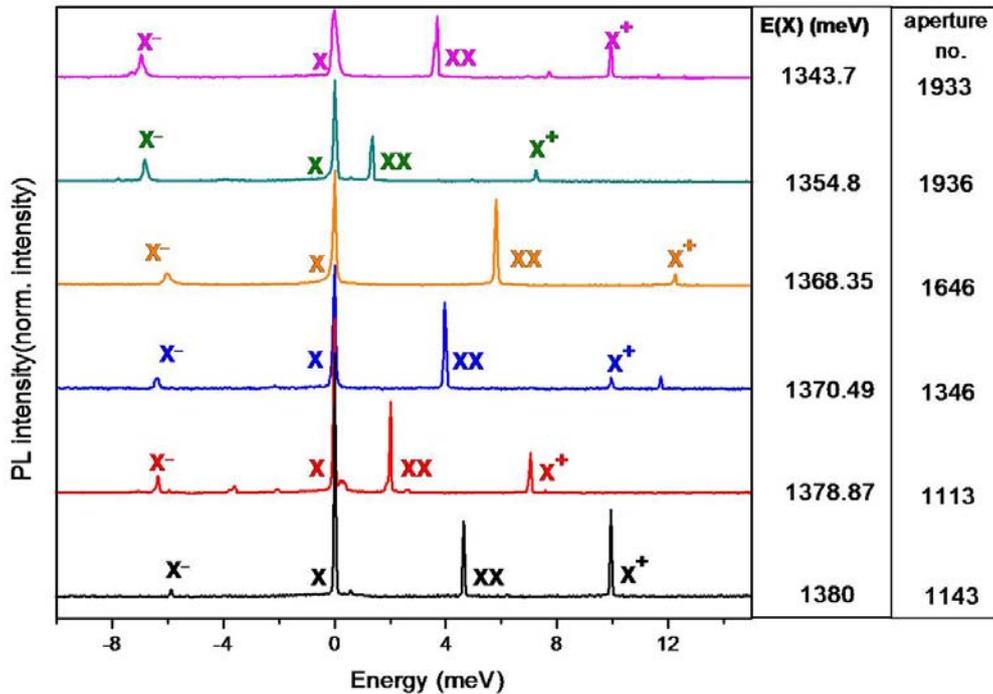
XX : 1374.2 meV X^+ : 1380.6 meV



【圖 4-11】孔徑 A 中，單量子點激子複合物螢光譜線的相對位置

我們可以經由觀察不同單量子點中激子複合物的螢光譜線來檢驗上述推論的正確性，【圖 4-12】為不同的單量子點在雷射激發功率為 $5\mu\text{W}$ 時的顯微光激螢光譜線，右側數字代表不同量子點的激子螢光能量 $E(X)$ ，以 $E(X)$ 為零點，比較不同量子點中激子複合物螢光譜線

的相對位置，可以看出不同量子點中負激子(X^-)譜線位置的變化範圍較正激子(X^+)的變化範圍小，這現象和量子點中電子電洞波函數的侷限效果不同有關。由於電洞波函數的空間侷限效果較佳，容易隨著量子點尺寸的不同而改變波函數的空間分布，因此 $J_{hh}^{ss,d}$ 隨量子點大小不同的變化會比 $J_{ee}^{ss,d}$ 明顯，導致正激子能量的變化範圍比負激子大，而且雙激子螢光譜線的位置也會隨著正激子的螢光能量而變化。



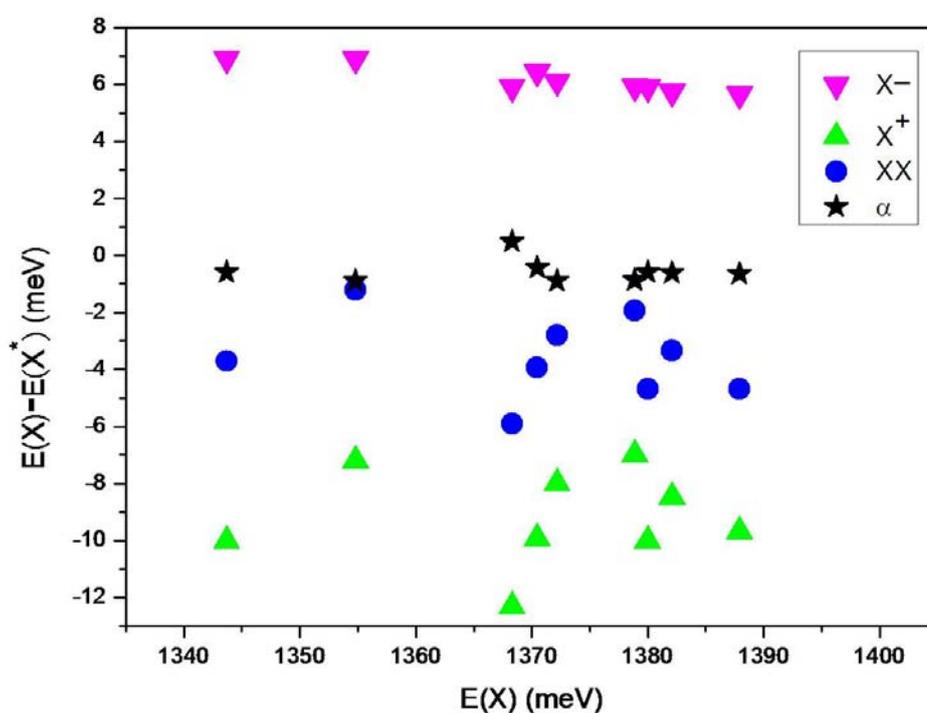
【圖 4-12】不同量子點的激子複合物螢光譜線相對位置

我們也可以經由方程組(4.1)來比較四種激子複合物的束縛能：

$$X - X^- = J_{eh}^{ss,d} - J_{ee}^{ss,d}, \quad X - X^+ = J_{eh}^{ss,d} - J_{hh}^{ss,d}$$

$$X - XX = 2J_{eh}^{ss,d} - J_{hh}^{ss,d} - J_{ee}^{ss,d}$$

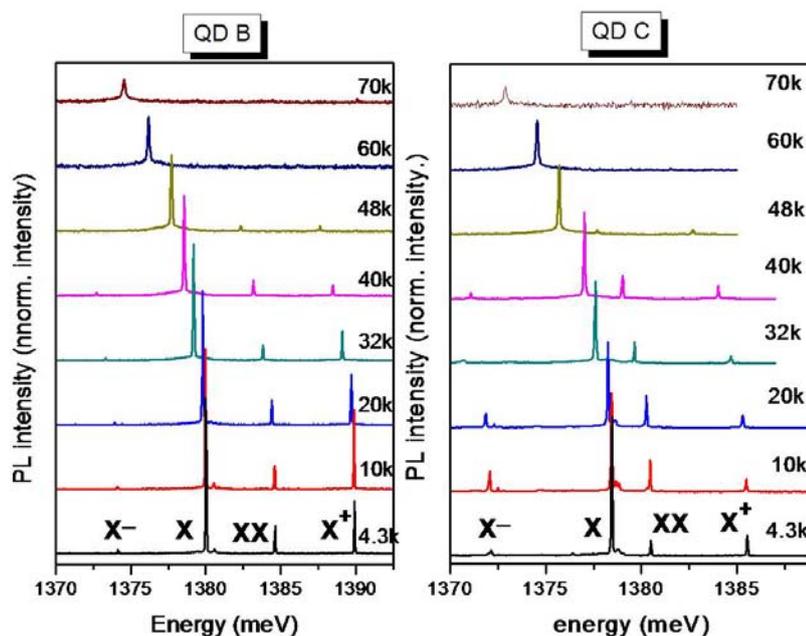
若令 $\alpha = (X - X^-) + (X - X^+) - (X - XX)$ ，經由檢視不同量子點的 α 值【圖 4-13】，可得 $\alpha = 0.56 \pm 0.2 \text{ meV}$ 。因為 α 的值趨近零，表示方程組(4.1)的假設和實驗結果相符，意即在這種小尺寸量子點中，載子波函數的空間分布直接由量子侷限決定，因此載子間庫倫相關能的影響可忽略不計，這和 S. Rodt 等人的實驗結果相符[33]。所以，庫倫相關能的大小和量子點的尺寸有關，在越小的量子點中，量子侷限越強，載子波函數的空間分布主要由量子侷限位能決定，載子間的交互影響較小，庫倫相關能可忽略不計。



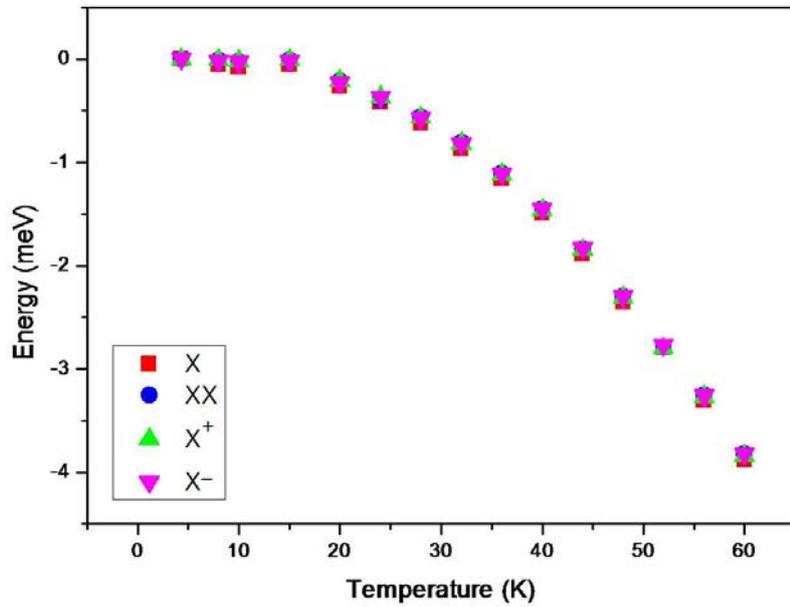
【圖 4-13】不同量子點的激子複合物束縛能($E(X) - E(X^*)$)和 α 的關係

4-3 單量子點變溫光激螢光光譜

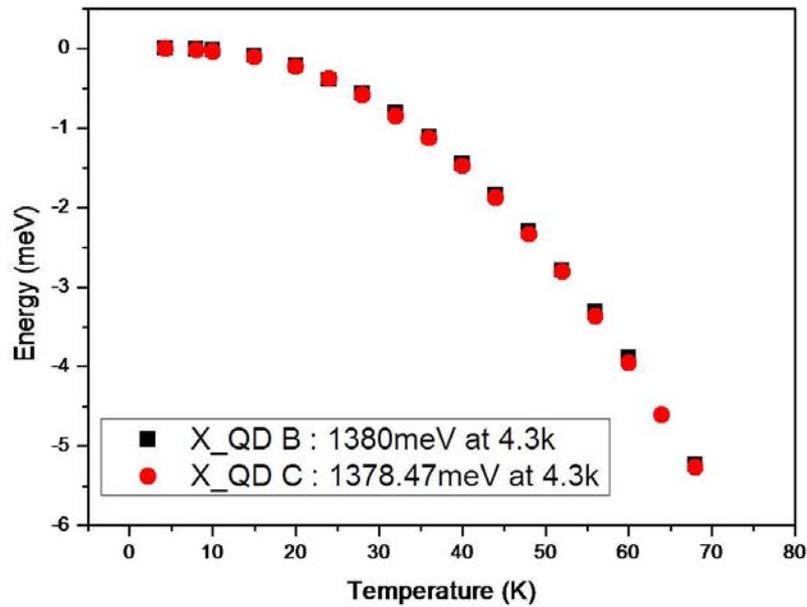
接著，我們藉由調整致冷座的液氦流量和加熱器的功率來改變樣品溫度(4.3K~70K)，觀察單量子點螢光在不同溫度下的變化情形。在【圖 4-14】中，我們可以觀察到激子複合物的螢光能量及譜線寬度隨著樣品溫度的升高而變化。首先，可以明顯觀察到螢光能量隨著溫度升高而變小的紅移現象，而且不只是同一顆量子點的激子複合物螢光譜線具有相同的紅移量，如【圖 4-15】；甚至比較不同量子點螢光譜線，也會得到幾乎相同的紅移曲線，如【圖 4-16】所示。



【圖 4-14】兩個不同的單量子點在改變溫度的情況下，光激螢光譜線的變化情形

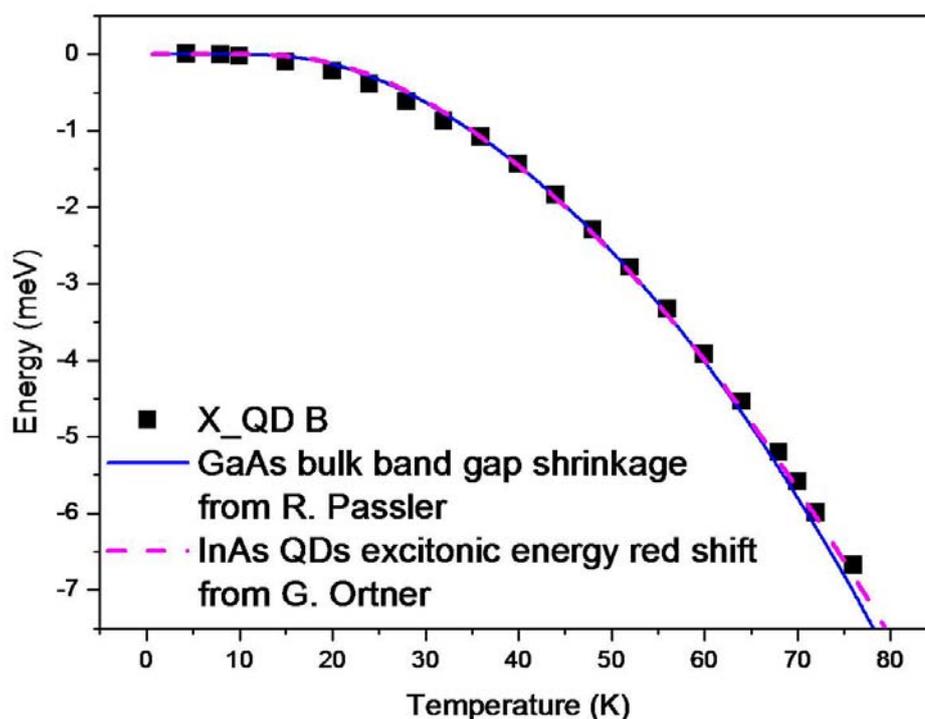


【圖 4-15】量子點 B 的激子複合物螢光能量隨溫度升高的紅移量



【圖 4-16】不同量子點(B&C)的激子螢光能量隨溫度變化的紅移量

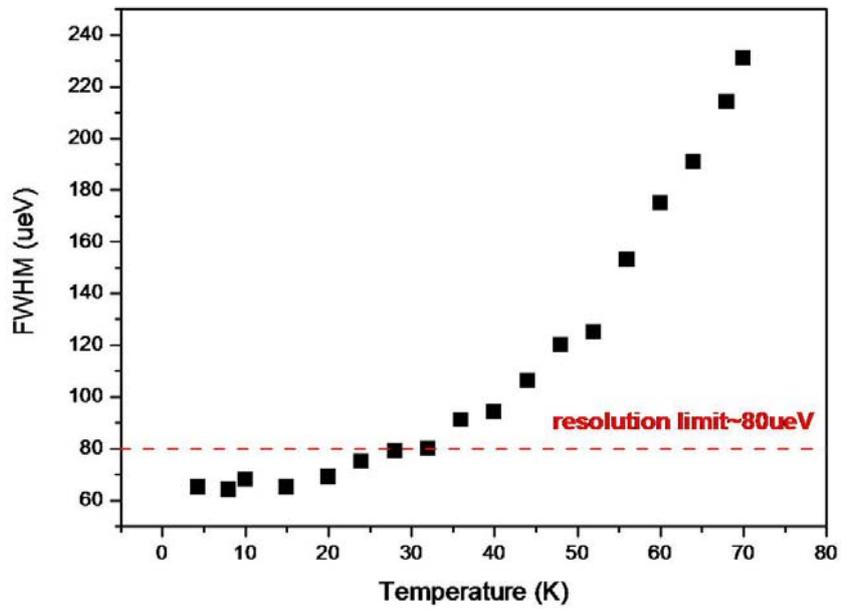
觀察上述量測結果，我們可以猜測，量子點激子複合物的螢光譜線隨溫度而改變的紅移量應和砷化鎵能障的能隙收縮量(band gap shrinkage)相符。因此，我們把量測結果和 R. Passler[40]提出的雙振子模型(two-oscillator model)相互比較，可知砷化銦量子點的激子螢光能量和砷化鎵塊材的能隙在量測溫度範圍內(4.3K ~ 70K)具有幾乎相同的紅移曲線，如【圖 4-17】所示。



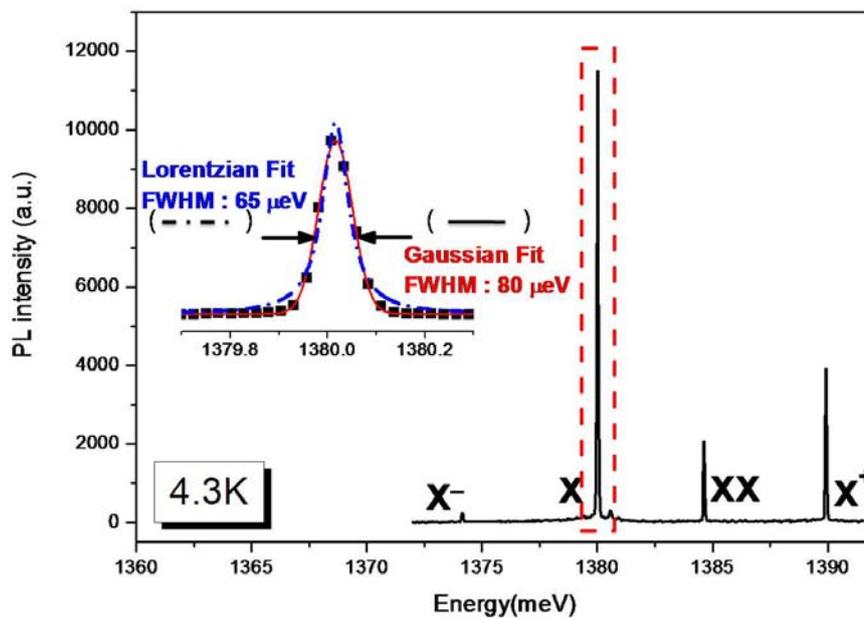
【圖 4-17】量子點 B、砷化鎵塊材[40]和砷化鎵量子點[41]隨溫度上升的紅移量

在【圖 4-17】中，我們也比較了 G. Ortner[41] 的砷化銦單量子點實驗結果，顯示即使是不同大小的砷化銦量子點，其激子能量仍然具有相同的紅移曲線。因此，我們可以確認在 4.3K~70K 的溫度範圍內，激子能量的紅移機制主要由能障材料(barrier)的能隙收縮決定。

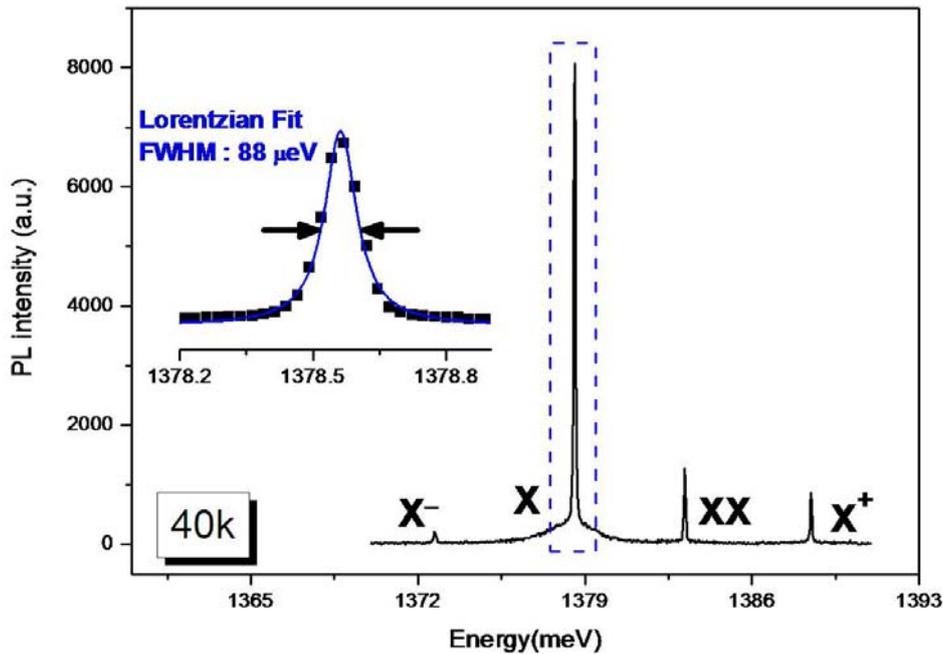
除了激子螢光能量隨著溫度上升而紅移現象之外，測量結果還顯示激子螢光譜線的寬度會隨著溫度的上升而變寬，從低溫(4.3K)的 80 μ eV 到 70K 的 250 μ eV，如【圖 4-18】所示。由於本實驗所使用的顯微光激螢光系統的解析度為 80 μ eV，因此，在低溫時(4.3K ~ 40K)所量測到的單量子點激子螢光譜線會因為受限於系統解析度的關係而呈現非均勻性寬化(inhomogeneous broadening)，此時譜線將比較接近高斯曲線(Gaussian)，如【圖 4-19】。；當溫度上升到 40k 以上時，由於譜線寬度大於系統解析度，譜線因而呈現均勻性寬化(homogeneous broadening)，此時譜線的擬合則以勞倫茲曲線(Lorentzian)較佳，如【圖 4-20】。



【圖 4-18】單量子點激子螢光譜線的半高寬(FWHM)和溫度的關係圖



【圖 4-19】4.3K 時，激子螢光譜線的擬合情形(插圖)。左上角插圖中，直線為高斯曲線擬合，虛線為勞倫茲曲線擬合。



【圖 4-20】40k 時，激子螢光譜線的勞倫茲曲線擬合。

因為受到系統解析度的限制，所以我們只能針對高溫範圍(40k ~ 70k)的資料來分析激子螢光譜線半高寬的寬化現象。由量測結果可發現譜線的半高寬會隨溫度升高而變寬，具有明顯的熱活化(thermal activated)現象。因此，我們藉由在塊材及量子井結構中，譜線半高寬的熱活化模型來分析討論單量子點譜線的寬化現象。

在塊材及量子井結構中，我們可以利用非彈性散射(inelastic scattering)方程式(4.2)來解釋譜線的熱活化現象[42]。

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \alpha T + \frac{\beta}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_B T} - 1\right)} \quad (4.2)$$

在(4.2)式中， Γ 為半高寬，等號右邊的第一項 Γ_0 為溫度零度時的

半高寬，主要由載子的生命期(life time)控制；而第二項(αT)則代表隨著溫度升高，載子經由聲學聲子(acoustic phonon)散射到其他能階的貢獻；最後一項則是縱向光學聲子(longitudinal optical phonon)散射的貢獻，其中 $\hbar\omega_{LO}$ 代表縱向光學聲子的能量。

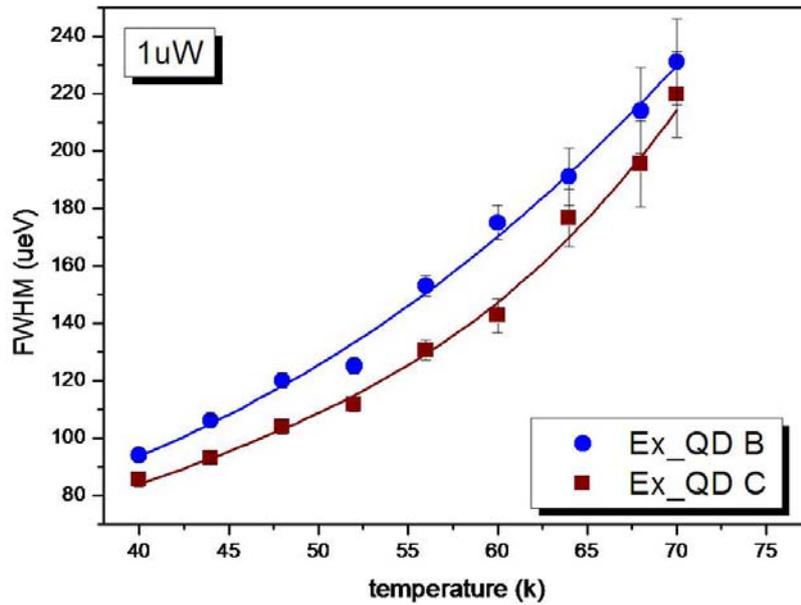
以(4.2)式擬合實驗數據可得【圖4-21】，而擬合的參數則表列在【表4.1】。由於本系統無法解析低溫時的譜線寬度，所以我們利用時間解析顯微光激螢光系統來量測基態激子的生命期 T_0 ，以 $\Gamma_0 = \hbar/T_0$ 來推得 Γ_0 。由量測結果【圖4-22】得基態激子的生命期 T_0 為2.8 ns，可得 Γ_0 約為0.24 μeV 。在【表4.2】中，列出一些已發表的量子井和單量子點螢光譜線寬化的實驗結果，可看出由於量子侷限造成量子點能階的分立，激子藉由吸收聲子躍遷到其他激發態的機率降低，因而使得量子點中的線性項a值小於量子井的a值，但I. Favero [45]卻得到較大的 Γ_0 和a，雖然激子能量(1.39eV)和潤溼層能量(1.42eV)的差距僅有30meV，遠小於【表4.2】中的其他量子點(由上而下分別是210meV，110meV，100meV)，但即使能階差距僅有30meV，要在低溫下藉由聲學聲子散射而發生躍遷的機率仍然太小，所以譜線寬化線性項的起源應該不是來自於激子和聲學聲子的非線性散射，其原因可以用G. Ortner[17]的理論來解釋。G. Ortner提出聲學聲子和激子的交互作用會受到蝕刻平台側壁粗糙表面的散射影響而改變激子的生命期，因此

在不同大小的奈米平台上會量到了不同的 a 值， a 值隨平台尺寸由 $5\mu\text{m}$ 到 $0.2\mu\text{m}$ 而從 $0.5\mu\text{eV/k}$ 變化到 $3\mu\text{eV/k}$ 。由於本實驗並不是利用蝕刻奈米平台來獨立出單量子點，但擬合後所得 a 值卻也有 $2\mu\text{eV/k}$ ，可能為蝕刻金屬時樣品表面受到少許蝕刻破壞，但真實原因仍須進一步的實驗確認。

由【表4.2】可看出(4.2)式指數項中的活化能 E_A 和耦合係數 b 有著非常不一致的結果，真實的物理機制目前還未有定論。關於譜線寬化中非線性項的解釋包括S. V. Goupalov [46]和 A. V. Uskov[47]所提出的純退相作用(pure dephasing)，在單量子點中，激子螢光譜線會因為激子和縱向光學聲子(LO, longitudinal optical phonon)的彈性散射產生純退相作用，使譜線變寬，而且譜線的寬度將正比於 $\bar{n}(\bar{n} + 1)$ (\bar{n} 為LO聲子在該溫度下的占據數，occupation number)，在實驗量測方面 P. Borri [19] 和 S. Sanguinetti[48]等人分別在砷化銻和砷化鎵的單量子點中量到了類似的現象。另外P. Borri[18]也提出單量子點中的電洞可藉由吸收聲子而從基態躍遷到激發態，藉由這種非線性散射使譜線變寬，此時非線性項中的活化能 E_A 便和電洞基態及激發態的能量差相等，其量測結果 E_A 為 16meV ，和O. Stier[49]的計算結果相同。本實驗的擬合結果則顯示出(4.2)式和實驗數據有著極大的差異，尤其是耦合項 b 的擬合誤差。儘管兩顆量子點的激子螢光能量大略相同(分別是

1.378meV和1.38meV), 但活化能 E_A 卻相差20meV, 和電洞-聲子的非線性散射理論不符, 而 E_A 也和光學聲子的能量不同, 因此也無法以光學聲子的純退相作用來解釋, 其背後真實的物理機制仍有待進一步量測與分析。

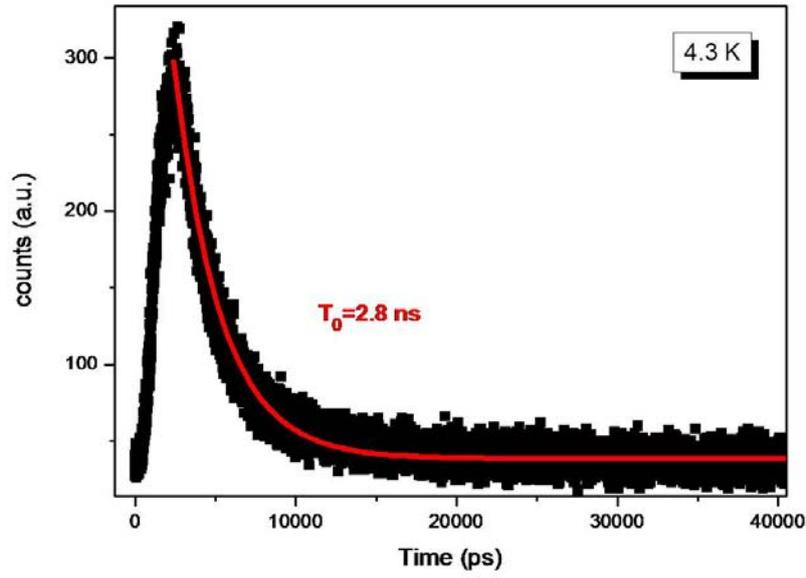




【圖 4-21】兩個不同的量子點 B 及 C，其激子螢光譜線的半高寬隨溫度的變化情形，曲線為方程式(4.2)的擬合結果。

sample no.	Ex (eV)	Γ_0 (μeV)	a ($\mu\text{eV}/\text{k}$)	b	Ea (meV)
QD B	1.380	0.24	2.2 \pm 0.1	5 \pm 5	25 \pm 6
QD C	1.378	0.24	2 \pm 0.1	90 \pm 90	40 \pm 6

【表 4.1】以(4.2)式擬合量子點 B 及 C 螢光譜線半高寬寬化的各參數數值，Ex 為激子螢光能量。



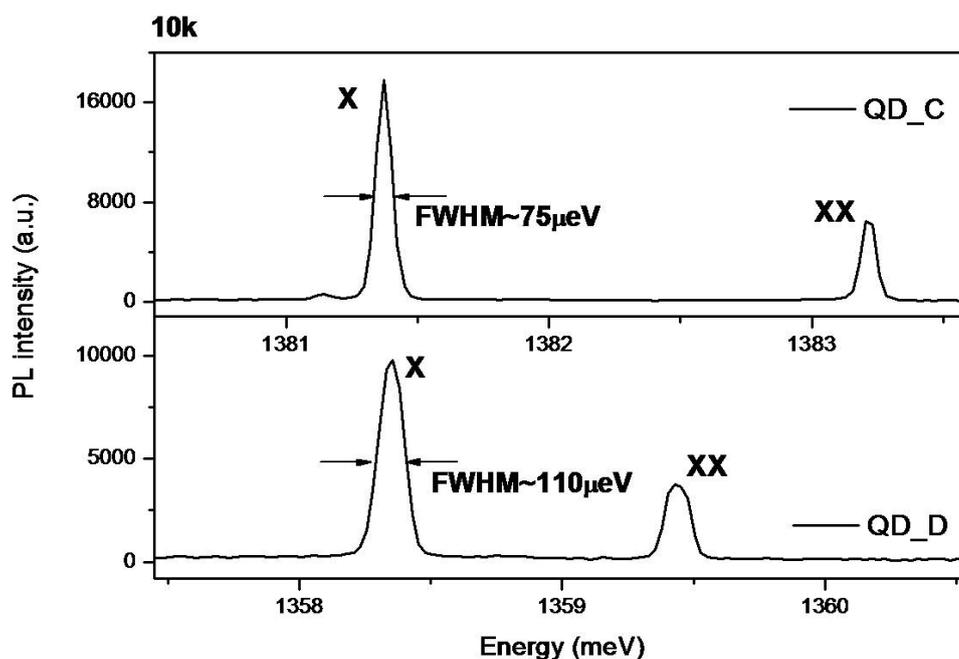
【圖 4-22】量子點 B 基態激子的時間解析光激螢光譜線

Paper no.	Shape & composition	Ex (eV)	Γ_0 (ueV)	a (uev/k)	b(ueV)	Ea (meV)
P. Borri et al.[43]	QW(InGaAs/GaAs)	1.483	30 \pm 10	1.6~11	9~20	36
P. Borri et al.[18]	InGaAs	1.2	0.67	0.22	1.1	16 \pm 1
M. Bayer et al.[16]	InGaAs	1.3	1.8 \pm 0.4	0.5	溫度大於 60k 後，實驗結果和公式(4.2)不符	
C. Kamermer et al. [44]	InAs (3D growth mode)	1.328	10	0.4	5	21
	InAs (border region)	1.315	35	0.05	29	30
I. Favero et al.[45]	InAs	1.39	390 \pm 50	3.5 \pm 1.5	50 \pm 30	30 \pm 5

【表 4.2】在已知實驗文獻中，以(4.2)式擬合單量子點螢光譜線寬化的結果

4-4 激子螢光譜線的精細結構

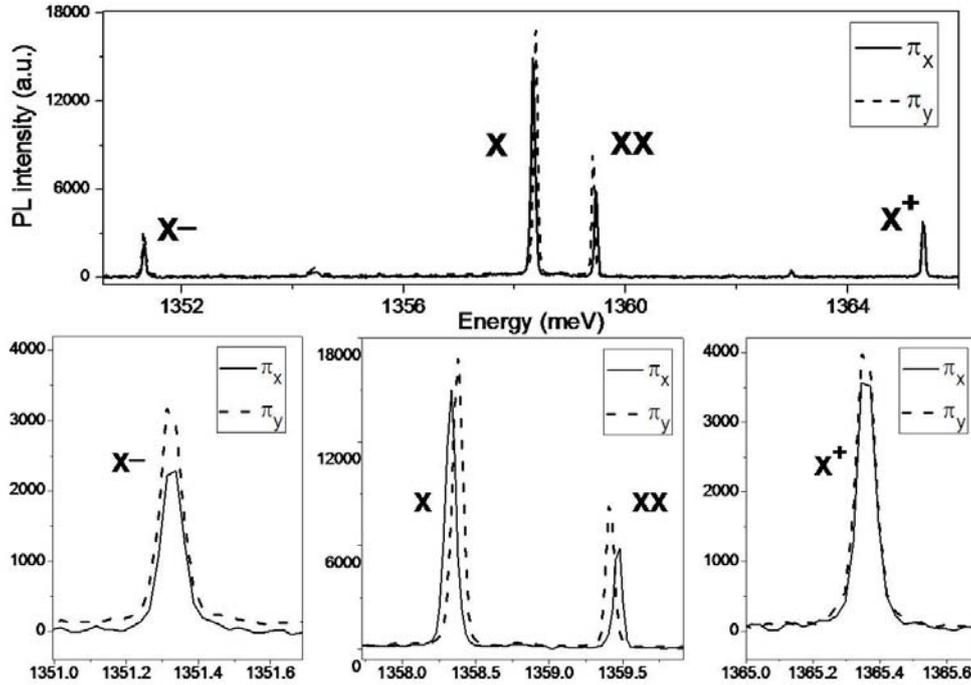
除了溫度對譜線線寬造成的影響之外，我們還注意到即使在相同溫度下，比較不同的單量子點螢光光譜，可以發現激子螢光譜線的線寬仍有些微差距。【圖 4-23】中可看出兩個單量子點(C 和 D)的激子和雙激子螢光譜線寬度的差異，量子點 C 的激子螢光譜線線寬為系統解析度限制的 $75\mu\text{eV}$ ，而量子點 D 則明顯較寬($110\mu\text{eV}$)，猜測量子點 D 的光譜中可能有無法解析的精細結構存在。



【圖 4-23】10K 下，量子點 C 和 D 的光激螢光譜線線寬比較

於是我們利用二分之一波長波片和偏振晶體(Glan-Thompson polarizing prism)來選擇進入光譜儀螢光的線偏振方向，分別以水平和垂直的偏振方向來進行顯微光激螢光的實驗，結果如【圖 4-24】所示。

以量子點 D 為例，激子(X)及雙激子(XX)螢光具有不同偏振方向的精細結構，其能階分裂為 $90\mu\text{eV}$ 而且激子及雙激子的分裂方向相反，至於帶電激子則無上述精細結構。



【圖 4-24】量子點 D 的水平(π_x)和垂直(π_y)線偏振方向的螢光光譜

激子螢光光譜的精細結構可由電子-電洞的交換能(electron-hole exchange energy)來加以解釋，由自旋 J_h 的電洞和自旋 S_e 的電子所組成的激子，其電子-電洞交換能的 Hamiltonian 可寫為[49]：

$$H_{\text{exchange}} = - \sum_{i=x,y,z} (a_i J_{h,i} S_{e,i} + b_i J_{h,i}^3 S_{e,i}) \quad (4.2)$$

(4.2)式中， x,y,z 方向和第二章所介紹的 2-D parabolic model 相同，而

a_i 和 b_i 則是這三個方向的自旋-自旋耦合常數，其值和量子點侷限位能有關。

由於自聚型量子點的應力影響，使得 Heavy Hole 和 Light Hole 的能階分裂至少為幾十個 meV，遠大於激子精細結構的分裂，所以在分析電子-電洞的交換能時，我們僅需考慮 Heavy Hole 和電子間的交換能即可。若以總自旋在 z 方向的分量 $M = J_{h,z} + S_{e,z}$ 來區分激子能態，則吾人可得 $|1\rangle, |-1\rangle, |2\rangle, |-2\rangle$ 四個能態。因為 $|\pm 1\rangle$ 激子可復合發出螢光， $|\pm 2\rangle$ 則不行，所以 $|\pm 1\rangle$ 激子又稱為光激子(bright exciton)， $|\pm 2\rangle$ 則稱為暗激子(dark exciton)。若以這四種能態當基底，我們可以找出 H_{exchange}

的矩陣表示式[50]：

$$H_{\text{exchange}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \Delta_0 & \Delta_1 & 0 & 0 \\ \Delta_1 & \Delta_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta_0 & \Delta_2 \\ 0 & 0 & \Delta_2 & -\Delta_0 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

其中 $\Delta_0 = 1.5(a_z + 2.25b_z)$, $\Delta_1 = 0.75(b_x - b_y)$, $\Delta_2 = 0.75(b_x + b_y)$

在不考慮電子-電洞交換能的情況下，這四種能態皆為簡並態，螢光譜線並不會出現精細結構。但若吾人考慮電子-電洞交換能，則由(4.4)

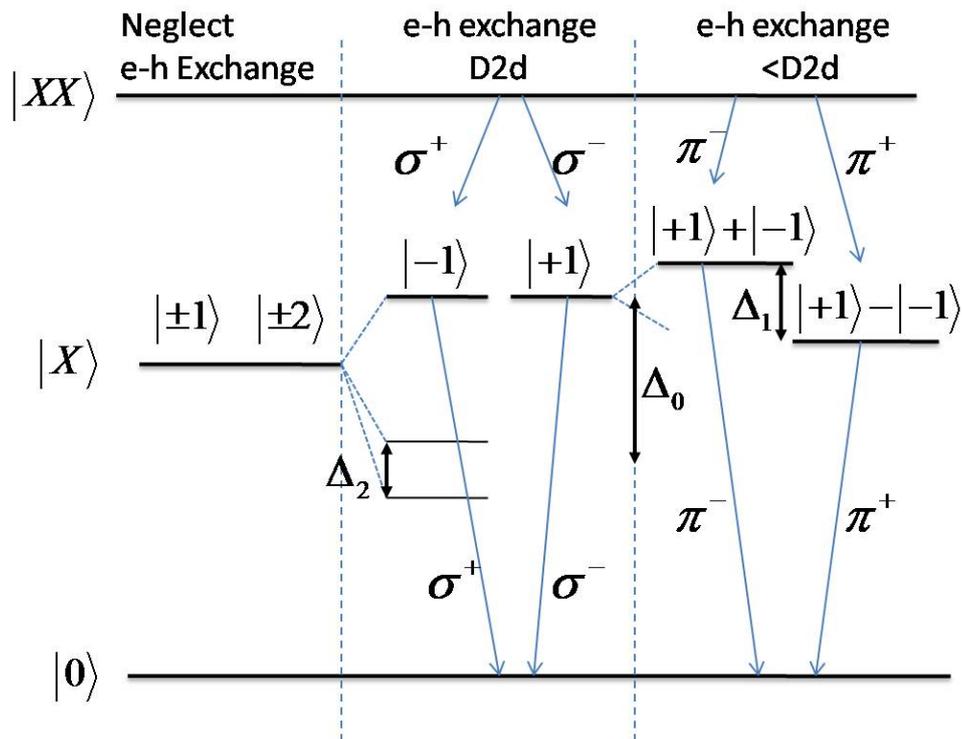
式中 H_{exchange} 可知光激子和暗激子的能階分裂為 Δ_0 ，且兩種激子彼此

間並無交互作用。在侷限位能對稱型(D_{2d} 對稱)量子點中， $\Delta_1 = 0$ ，光

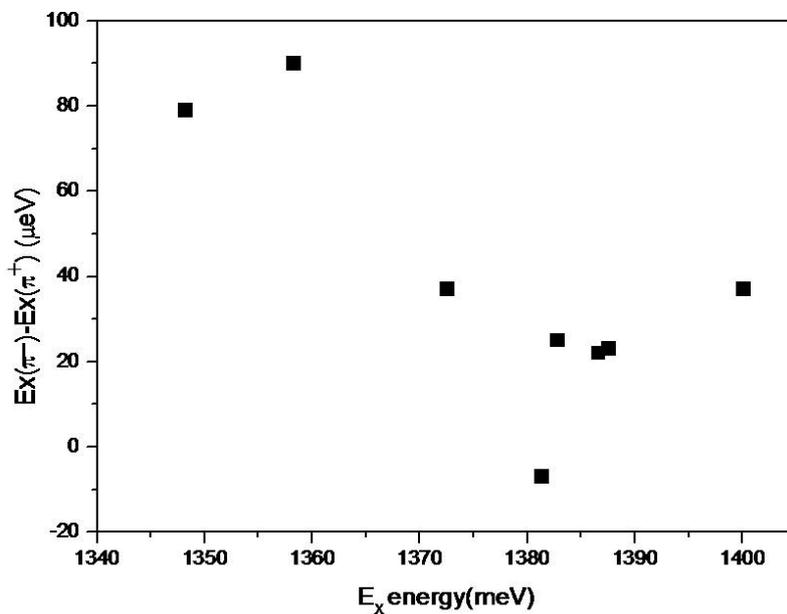
激子 $|\pm 1\rangle$ 為簡並態且激子螢光為圓形極化，但暗激子則由 $|2\rangle \pm |-2\rangle$ 組成，

其能階分裂等於 Δ_2 。倘若侷限位能對稱受到破壞(例如受到應力所產

生的壓電場(piezoelectric field)影響[51]，或量子點幾何形狀的不對稱[50]，皆會破壞侷限位能的對稱) ，則 $\Delta_1 \neq 0$ ，此時光激子的簡併便分裂成 $|1\rangle+|-1\rangle$ 和 $|1\rangle-|-1\rangle$ 兩種能態，且發出偏振方向相互正交的線偏振螢光，如【圖 4-25】所示。值得注意的是(一)在對稱被破壞的情況下，激子和雙激子的兩種正交線偏振螢光能量大小會彼此相反，意即 π^+ 的雙激子螢光能量大於 π^- ，但 π^+ 的激子螢光能量會小於 π^- 。(二)以上所討論的激子螢光精細結構僅出現在中性激子(X, XX)中，至於帶電激子(X^+ , X^-)則因為多一個載子填入S殼層，使電洞(X^+)或電子(X^-)的總自旋為零，故(4.2)式中 H_{exchange} 為零，因此不會出現以上所討論的精細結構。上述(一)(二)特點正和【圖 4-24】中單量子點D的螢光光譜相符。若統計本實驗所量測到的單量子點精細能階分裂，可得【圖 4-26】。由【圖 4-26】，可看出激子能量越低，其精細結構能階分裂越大，而且能階分裂的範圍介於10~100 μeV 之間，至於造成侷限位能對稱被破壞的原因還需進一步的研究來釐清。



【圖 4-25】在不同情況下激子(X)和雙激子(XX)螢光能譜的簡併情形。

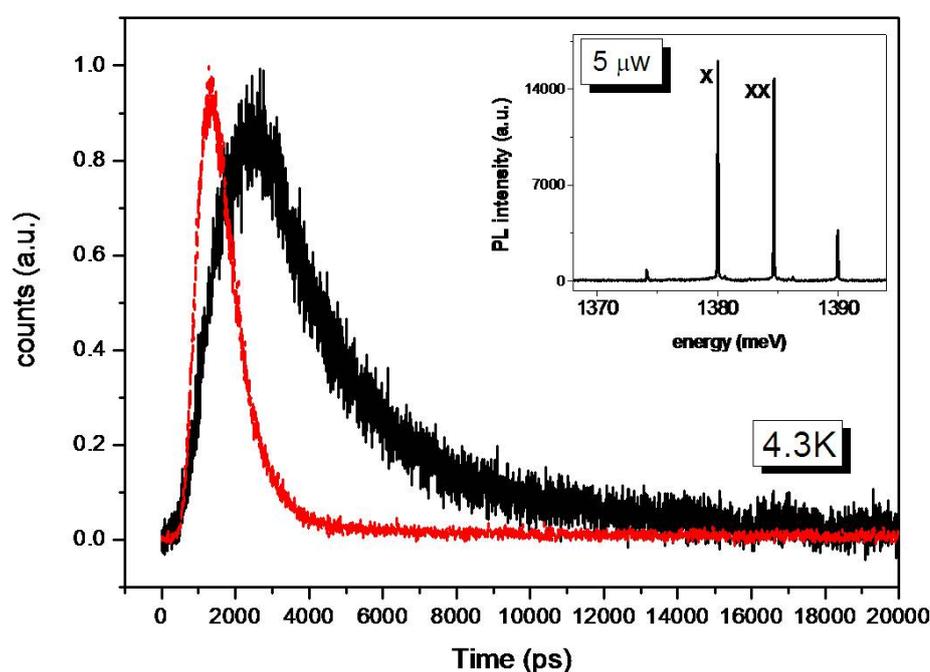


【圖 4-26】不同單量子點的激子能量 E_x 對精細結構能階分裂量

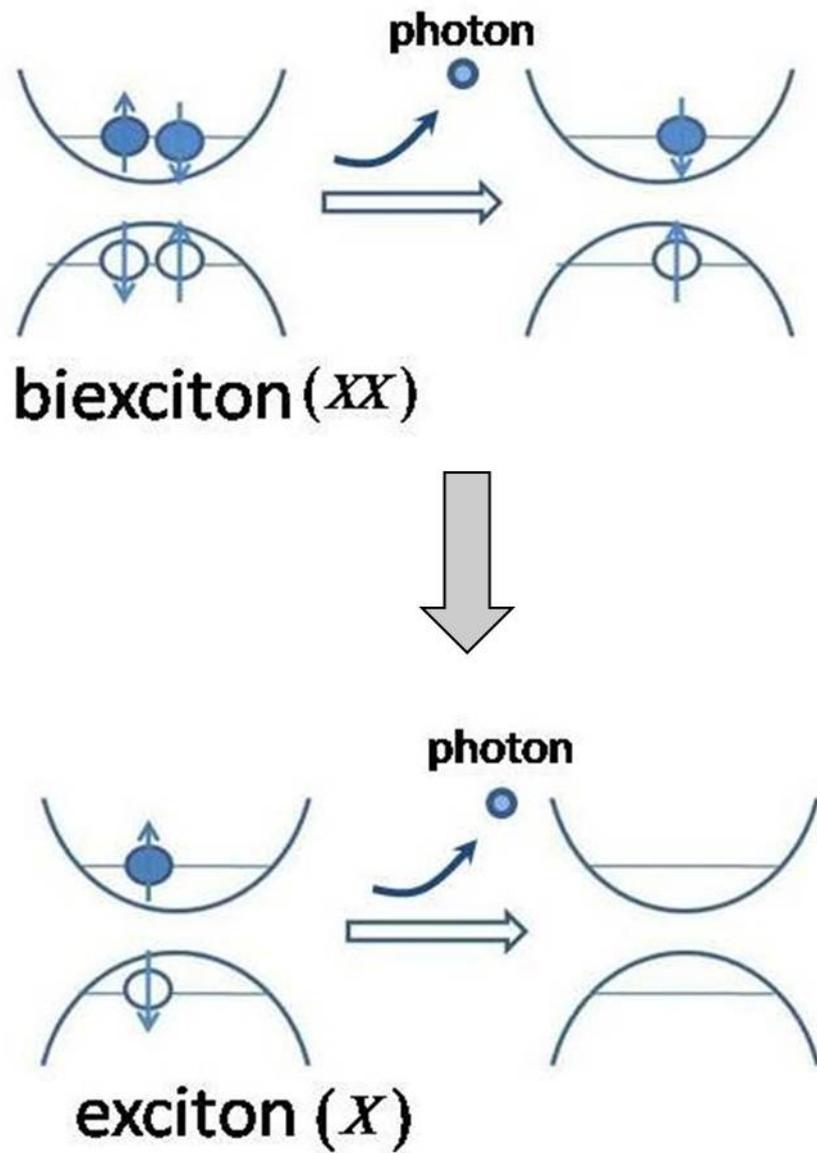
$E_x(\pi^-) - E_x(\pi^+)$ 的關係圖。

4-5 單量子點時間解析光激螢光光譜

最後，我們測量激子和雙激子的時間解析螢光光譜來觀察這兩種激子複合物的螢光在時間上的相對關係。【圖 4-27】為溫度 4.3K，雷射功率密度為 $250\text{W}/\text{cm}^2$ 時，針對激子(X)和雙激子(XX)分別進行時間解析螢光光譜的量測，在圖中我們可以看出單量子點激子複合物螢光的串聯特性(cascade)，當雷射激發功率提高，載子填入量子點形成雙激子後，雙激子先行復合發出螢光後，接著才是激子複合所發出的螢光，如【圖 4-28】所示。



【圖 4-27】單量子點 B 中激子(X)和雙激子(XX)的時間解析光激螢光光譜線。



【圖 4-28】單量子點中激子複合物的串聯(cascade)螢光特性

第五章 結論

我們利用簡易的製程處理配合特殊的長晶技巧，成功的量測出砷化銦單量子點的光激螢光譜線，並藉由簡單的統計方法預測不同激子複合物的螢光強度隨雷射激發功率的變化，再綜合比較多顆單量子點的螢光譜線位置後，我們可以分辨出負激子(X^-)、激子(X)、雙激子(XX)和正激子(X^+)的螢光譜線，得知在此實驗的量子點中電子和電洞波函數為不均勻分布，電洞波函數的空間分布較電子集中，使雙激子的束縛能為負值。將激子複合物螢光的能譜位置和強侷限條件下激子複合物的總能量互相比較，我們可以得到一致的結果，這不僅驗證了我們對光譜的分析，更說明在強侷限量子點中，載子波函數主要由量子侷限決定，載子間的庫倫相關能影響較小。

至於變溫量測方面，我們發現單量子點的螢光譜線和其他量子結構一樣，也會隨著溫度的上升而紅移和寬化；經由和塊材(GaAs, 砷化鎵)以及其他砷化銦單量子點實驗文獻的比較，我們發現在(4.3K~70K)的溫度範圍內，激子複合物螢光譜線的紅移主要還是由能障材料(GaAs, 砷化鎵)的紅移機制來決定，和量子點的尺寸較不相關；在譜線寬化部分，我們試著利用二維結構的寬化模型來加以擬分析，但實驗結果顯然無法和模型擬合，這方面的分析還需要更有系統的量測計畫，包括以光激螢光激發光譜來檢測量子點的吸收譜線，觀察量子點

的基態和激發態的能階分布以及量子點和潤溼層能量的相對關係，更需利用干涉儀來提高光譜解析度，針對不同量子點作系統性的量測與分析。

經由線偏振極化螢光光譜的量測，我們觀察到了激子和雙激子的精細結構，每個量子點的能階分裂大小均不相同，能階分裂範圍為 $10\sim 100\ \mu\text{eV}$ ，而位能對稱被破壞的原因尚須進一步確認。

最後，我們在時間解析光譜中觀察到單量子點激子複合物螢光的串聯特性，這也顯示這兩條譜線確實屬於同一個量子點，再次驗證了我們的實驗分析。



附註 量子點與孔徑編號對照表

QD no.	A	B	C	D
Aperture no.	1646	1143	1113	1936

本實驗量子點樣品編號為 Im 4596

參考資料

- [1] J. C. Kim, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, Appl. Phys. Lett. 73, 3399 (1998).
- [2] L. Landin, M.S. Miller, M.E. Pistol, C.E. Pryor, L. Samuelson, Science 280, 262 (1998).
- [3] M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard, A. Forchel, Nature 405, 923 (2000).
- [4] R.B. Bylsma, W.M. Becker, J. Kissut, U. Debska, Phys. Rev. B 33, 8207 (1986).
- [5] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64, R29 (1988).
- [6] A. D. Yoffe, Advances In Physics 50 (1): 1-208 (2001).
- [7] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, Nature 420, 800-803 (2002).
- [8] N. -M. Park, T. S. Kim, S. -J. Park, Appl. Phys. Lett. 78, 2575 (2001).
- [9] M. A. KASTNER, Rev. Mod. Phys. 64, 849 (1992).
- [10] E. Knill, R. Laflamme, G. J. Milburn, Nature 409, 46 (2001)
- [11] P. Chen, C. Piermarocchi, L. J. Sham, Phys. Rev. Lett 87, 067401

- (2001).
- [12] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, H. Zbinden, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 145 (2002).
- [13] R. Bose, H.T. Johnson, *Microelectronic Engineering* **75**, 43 (2004).
- [14] I. L. Aleiner, Vladimir I, Falko, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256801 (2001).
- [15] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer, D. Park, *Science* **273**, 87 (1996).
- [16] M. Bayer, A. Forchel, *Phys. Rev. B* **65**, 041308 (2002).
- [17] G. Ortner, D. R. Yakovlev, M. Bayer, *Phys. Rev. B* **70**, 201301 (2004).
- [18] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 157401 (2001).
- [19] P. Borri, W. Langbein, U. Woggon, *Phys. Rev. B* **71**, 115328 (2005).
- [20] A. Zrenner, E. Beham, S. Stufler, F. Findeis, M. Bichler & G. Abstreiter, *Nature* **418**, 612 (2002).
- [21] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, *Phys. Rev. B* **66**, 081306R (2002).
- [22] P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **60**, 5597 (1999).
- [23] U. Banin, Y. Cao, D. Katz, O. Millo, *Nature* **400**, 542 (1999).
- [24] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203 (1993).
- [25] M. A. Reed, R. T. Bate, M. Duncan, *J. vacuum sci. technol B* **4**, 358 (1986).
- [26] R. C. Ashoori, H. L. Stormer, J. S. Weiner, L. N. Pfeiffer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3088 (1992).
- [27] S. A. Emedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi, *Adv.*

- Mat. 11, 1243 (1999).
- [28] J. Sun, P. Jin, Z.-G. Wang, *Nanotechnology* 15, 1763 (2004).
- [29] T.-P. Hsieh, H.-S. Chang, W.-Y. Chen, W.-H. Chang, T. M. Hsu, N.-T. Yeh, W.-J. Ho, P.-C. Chiu, J.-I. Chyi, *Nanotechnology* 17, 512. (2005).
- [30] T.-P. Hsieh, J.-I. Chyi, *Appl. Phys. Lett.* 90, 073105 (2007).
- [31] E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, D. Spektor, J. M. Garcia, P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4991 (1998).
- [32] Y. Toda, S. Shinomori, K. Suzuki, Y. Arakawa, *Phys. Rev. B* 58, R10147 (1998).
- [33] S. Rodt, A. Schliwa, K. Pötschke, F. Guffarth, D. Bimberg, *Phys. Rev. B* 71, 155325 (2005).
- [34] A. Kuther, M. Bayer, A. Forchel, *Phys. Rev. B* 58, R7508 (1998).
- [35] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, *Phys. Rev. Lett.* 73, 716 (1994).
- [36] D. V. Regelman, E. Dekel, D. Gershoni, E. Ehrenfreund, *Phys. Rev. B* 64, 165301 (2001).
- [37] L. Jacak, P. Hawrylak, *Quantum Dots*, Springer, New York (1998).
- [38] A. Wensauer, M. Korkusinski, P. Hawrylak, *Sol. Stat. Commu.* 130 115 (2004).
- [39] H. F. Hess, E. Betzig, T. D. Harris, L. N. Pfeiffer, K. W. West, *Science* 264, 1740 (1994).
- [40] R. Passler, *J. Appl. Phys.* 89, 6235 (2001).
- [41] G. Ortner, M. Schwab, M. Bayer, *Phys. Rev. B* 72, 085328 (2005).
- [42] S. Rudin, *Phys. Rev. B*, 42, 11218 (1990).
- [43] P. Borri, W. Langbein, J. M. Hvam, *Phys. Rev. B* 59, 2215 (1999).

- [44] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, M. Perrin, C. Delalande, Ph. Roussignol, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2737 (2002).
- [45] I. Favero, G. Cassabois, R. Ferreira, *Phys. Rev. B* 68, 233301 (2003).
- [46] S. V. Goupalov, R. A. Suris, P. Lavallard, D. S. Citrin, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 8, 1009 (2002).
- [47] A.V. Uskov, A.-P. Jauho, B. Tromborg, *Phys. Rev. Lett* 85 1516 (2000).
- [48] S. Sanguinetti, E. Poliani, M. Bonfanti, M. Guzzi, E. Grilli, *Phys. Rev. B* 73 125342 (2006).
- [49] E. L. Ivchenko, P. Pikus. *Superlattices and other heterostructures. Springer, Berlin(1997).*
- [50] M. Bayer, G. Ortner, O. Stern, A. Kurth, A. A. Gorbunov, A. Forchel et al. *Phys. Rev. B*, 65, 195315 (2002).
- [51] U. W. Pohl, R. Seguin, S. Rodt, A. Schliwa, K. Postchke, D. Bimberg, *Phys. E*, 35 282 (2006).



簡歷 (Vita)

姓名：蔡明福(Tsai, Ming-Fu)

性別：男

出生年月日：民國71年10月12日

籍貫：台灣桃園

學歷：

國立中山大學物理學系學士(90.9-94.6)

國立交通大學電子研究所碩士班(94.9-96.12)

碩士論文題目：

砷化銦單量子點光激螢光之研究

Studies of Single InAs Quantum Dots Photoluminescence